MAX VICENTE

**Instrumentação eletrônica baseada em sensores poliméricos
para medição de amônia em ambiente zootécnico**

Tese apresentada à Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para a obtenção do Título
de Doutor em Zootecnia.

Área de Concentração: Qualidade e
Produtividade Animal

“Versão corrigida”

Orientador: Prof. Dr. Ernane José Xavier
Costa

Pirassununga
2012

Dedico,

A minha esposa e filhas, pelo amor e dedicação incondicional.

Aos meus pais, que educaram-me e orientaram-me com todo amor.

Aos familiares pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos que sempre acreditaram mim.

Aos Professores e colegas da Universidade José Eduardo dos Santos, cujo árduo trabalho garantiram a minha estada no Brasil, em especial o Prof. Dr. Armando Manuel Valente e Prof. Dr. Fernando Maia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernane José Xavier Costa, pela contribuição à minha formação acadêmica, por sua amizade e pela boa convivência.

Ao Prof. Dr. Adriano Rogério Bruno Tech, Prof^a. Dr^a. Ana Carolina de Sousa Silva, Prof. Dr. Ely Antonio Tadeu Dirani, Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno, Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca, Prof. Dr. Raul Franzolin Neto, Prof^a. Dr^a. Mariza Pires de Melo, Prof. Dr. Roger Ribeiro, Silvana Marina Piccoli Pugine, aos colegas do LAFAC, Aldo Arce, Gustavo Atzingen, Luiz Arthur Malta Pereira, Silvia Moreira, Carol Gimenez, Seli Cardozo, Lucas Elmor, Luciene Lemes e Luciana Piza pelo auxílio na execução do projeto e pela boa convivência.

Aos amigos e estagiários Gonçalo JR., Rogério Caldas, Sarah Lee, Sarah Rodrigues, Atanasio Vidane, Hary, Daiane Rufino e Emmanuélly Fernandes.

Aos funcionários do Campus e da FZEA pelo social.

Aos funcionários da Biblioteca da FZEA – USP.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

À Universidade Agostinho Neto e à Universidade José Eduardo dos Santos
pelo apoio académico.

À Prefeitura do Campus Administrativo de Pirassununga.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a
realização deste trabalho.

Dinheiro perdido, nada perdido; Saúde perdida, muito perdido; Caráter perdido, tudo perdido.

“Provérbio Chinês”

RESUMO

VICENTE, M. **Instrumentação eletrônica baseada em sensores poliméricos para medição de amônia em ambiente zootécnico.** 2012.

93 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um dispositivo para quantificar a amônia em concentrações de interesse zootécnico. Para tal, foi produzido um sensor, composto por dois eletrodos de ouro depositado em um substrato de vidro (BK7 vidro óptico) e revestido por um filme polimérico ultrafino de polianilina. Para testar o dispositivo desenvolvido, foram realizados experimentos laboratoriais expondo o mesmo a várias concentrações de amônia que possibilitou avaliação da resposta do referido dispositivo. As medições de capacitância do sensor foram realizadas utilizando uma ponte LCR e um circuito eletrônico ZSC 31210 da ZMD International. Os resultados mostram que o sensor proposto tem reversibilidade espontânea e possui resposta linear em função da concentração de amônia nas faixas de 1 a 40 ppm. Os resultados obtidos permitem concluir que a amônia produzida em ambiente de produção animal tem a possibilidade de ser monitorada e, por conseguinte, controlada por um sistema que use um sensor polimérico capacitivo de placas paralelas.

Palavras-chave: zootecnia de precisão, bem-estar animal, ambiência, polianilina

ABSTRACT

VICENTE, M. **Electronic instrumentation based on polymeric sensors for ammonia measurement in livestock environment.** 2012. 93 f. (Ph.D.) Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

This study aimed at the development and tests a device for measuring ammonia concentrations in livestock production. To accomplish this purpose, a polymeric sensor was developed by two gold electrode deposited on a glass substrate (BK7 optical glass) and coated with an ultrathin polymer film of polyaniline. In order to test the developed device, laboratory experiments were performed by exposing it at various concentrations of ammonia, which enabled to evaluate the response of the device. The capacitance of the sensor was performed using a LCR bridge and an electronic circuit ZSC31210 from ZMD International. The results show that, the proposed sensor is spontaneously reversible and has a linear response of ammonia concentration in the range from 1 to 40 ppm. Thus, the obtained results in this work indicate that, the ammonia produced in the animal production environment can be monitored and, therefore, controlled by a system using a parallel plate as a capacitor polymeric sensor.

Key-words: livestock precision, animal welfare, ambience, polyaniline

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sistema de controle ambiental automatizado com rede de sensores	26
Figura 2 - Diagrama de blocos dum módulo de condicionamento de sinais (ARCE, 2008).....	31
Figura 3 - Diagrama de blocos de um sistema de instrumentação Fonte: NORTHROP (2005).....	33
Figura 4 - Modelo de um sensor com dinâmica de primeira ordem.	35
Figura 5 - Respostas características de vários modelos de sensores (ARCE, 2008).....	35
Figura 6 - Reação de dopagem por protonação da polianilina.	39
Figura 7 - Fórmula estrutural de uma ftalocianina metálica (PcM), onde M é um átomo de metal (TEMOFONTE, SCHÖCH, 1989).	41
Figura 8- Fórmula estrutural da ftalocianina de níquel(II), tetrasulfonada, Ni-TS-Pc.....	43
Figura 9 - Sensor de amônia interdigitado na forma esquemática.....	46
Figura 10 - Ilustração do sensor interdigitado recoberto com o filme polimérico.....	46
Figura 11 – Sensor capacitivo polimérico interdigitado - SCPI utilizando duas placas interdigitadas de material polimérico na forma esquemática.....	47
Figura 12 – Imagem que ilustra duas lâminas de vidro recobertos com ouro. É possível observar que metade das lâminas está recoberta com um filme polimérico.....	48
Figura 13 – Esquema do dispositivo do sensor capacitivo utilizado para detenção de amônia	49
Figura 14 - Equipamento para caracterização da capacitância do sensor. Ponte LCR MXB 821- Minipa.	50
Figura 15 - Modelo do SCPN	52
Figura 16 - Modelo elétrico equivalente.....	52
Figura 17 - Modelo do fluxo de amônia entre as placas através de uma área S no espaço entre x e $x+dx$	53
Figura 18 – Gráfico do modelo proposto da equação (14) onde $Z_1 > Z_2 > Z_3$	55

Figura 19 - cLite SSC ZSC31210. Fonte: ZMD International, Inc. (2010). ...	56
Figura 20 - Visão geral da placa de teste SSC. Fonte: ZMD International, Inc. (2010).....	57
Figura 21 – Esquema do aparato experimental. Legenda: (1)	59
Figura 22 – Notebook HP, Ponte LCR MXB-821, circuito eletrônico cLite SSC e o recipiente onde o sensor foi acoplado.....	60
Figura 23 – Cilindro contendo amônia ligado a proveta com $H_2O + H_2SO_4$.	61
Figura 24 – Cilindro de nitrogênio gasoso (N_2).	61
Figura 25 – Recipiente sendo pulgado por nitrogênio - N_2	62
Figura 26 – Variação da capacitância do SPI em função da concentração de NH_3 , no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).....	64
Figura 27 - Variação da capacitância do SPI em função da concentração de NH_3 , no tempo específico de 30 minutos (dados coletados em triplicata).....	65
Figura 28 - Variação da capacitância na subida e descida do SCPI em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).	66
Figura 29 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração única de 5 ppm no tempo específico de 2 minutos (média de 30 coletas). ...	67
Figura 30 - Variação da capacitância do SCPN em função das várias concentrações de NH_3 , no período de tempo de 1 á 30 minutos (dados coletados em triplicata).....	68
Figura 31 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 10 minutos (dados coletados em triplicata).	69
Figura 32 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 20 minutos (dados coletados em triplicata).	69
Figura 33 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 30 minutos (dados coletados em triplicata).	70
Figura 34 - Variação da capacitância do SCPN no acréscimo e no decréscimo da do SCPI em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).	71
Figura 35 - Recuperação do SCPN a várias concentrações de amônia em função do tempo	71

Figura 36 - Recuperação do SCPN submetido a uma concentração de 1 ppm de amônia em função do tempo	72
Figura 37 - Recuperação do SCPN submetido a uma concentração de 1 ppm de amônia em função do tempo	72
Figura 38 – Variação da capacitância no acréscimo e no decréscimo da do SCPN em função do tempo na concentração de 30 ppm (dados coletados em triplicata).....	73
Figura 39 – Curva de calibração.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volumes amostrados de NH_3 empregados na calibração do sensor.	63
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADC: Conversor Analógico/Digital, do inglês, “analog digital conversor”

amp-op: Amplificador Operacional

CB: Placa de Comunicação do inglês “Communication Board”

CI: Circuito Integrado

eq: Equação

HD: Disco Rígido, do inglês “Hard Drive”

LED: Diodo de emissão de luz, do inglês “light-emitting diode”

MB: Megabyte, unidade de capacidade para memória

Ni-TSPC: Ftalocianina de Níquel Tetrassulfonada, do inglês, “Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine”

NOM: Operação em Modo Normal, do inglês, “Normal Operation Mode”

PANI: Polianilina, do inglês, “Polyaniline”

PC: Computador Pessoal do inglês “Personal Computer”

PSS: Poli estireno sulfonato de sódio, do inglês, “Sodium sulfonated Polystyrene”

PcM: Ftalocianina metálica

PTC: Ftalocianina, do inglês, “Phthalocyanine”

QSM: Quantidades Sendo Medidas

RAM: Memória de Acesso Aleratório, do inglês “Random Access Memory”

RTDs: Simulador digital em tempo real, do inglês, “real time digital simulator”

SAD: Sistema de Aquisição de Dados

SSC: Sensor Condicionador de Sinal, do inglês, “Sensor Signal Conditioner”

SSC CB: Placa de Comunicação SSC, do inglês, “SSC Communication Board”

SPI: Sensore Polimérico Interdigitado

SCPI: Sensor Capacitivo Polimérico Interdigitado

SCPN: Sensor Capacitivo Polimérico não Interdigitado

LISTA DE SÍMBOLOS

Hz: Hertz, unidade de medida de frequência.

V: Volts, unidade de medida para potencial elétrico.

k: $\times 10^3$, “kilo”.

M: $\times 10^6$, “mega”.

μ : $\times 10^{-6}$, “micro”.

h: hora

min: minuto

s: segundo

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

SUMÁRIO

1 Introdução.....	16
2 Revisão bibliográfica	18
2.1 Sensores na zootecnia de precisão	18
2.2 Importância dos sensores na ambiência de produção animal	23
2.3. Instrumentação eletrônica	26
2.3.1 Amplificação e condicionamento de sinais	30
2.3.2 Sistema de aquisição de dados.....	32
2.4 Sensores e transdutores	34
2.4.1 Dinâmicas do sensor.....	34
2.4.2 Sensores poliméricos	36
2.4.3 A polianilina	38
2.4.4 Ftalocianina.....	41
3 Objetivos	44
4 Material e Métodos	45
4.1 Construção do sensor	45
4.1.1 Construção do sensor polimérico interdigitado (SPI)	45
4.1.2 Construção do sensor capacitivo polimérico interdigitado (SCPI)	47
4.1.3 Construção do sensor capacitivo polimérico não interdigitado (SCPN)	48
4.1.4 Aparato experimental para teste dos sensores	49
4.1.5 Modelo físico-matemático do sensor SCPN	51
4.2 Instrumentação eletrônica	56
4.3 Aparato experimental para calibração do sensor de amônia SCPN.....	59
5 Resultados e Discussão	64
5.1 Avaliação da resposta do sensor polimérico interdigitado	64
5.2 Avaliação da resposta do sensor capacitivo polimérico interdigitado	66

5.3 Avaliação da resposta do sensor capacitivo polimérico não interdigitado (SCPN)	67
5.5 Aplicabilidade zootécnica do sensor	73
6 Conclusões	75
Referências	76

1 Introdução

Nos últimos anos o interesse no bem-estar animal tem propiciado um aumento significativo nas pesquisas (SILVA, 2009), gerando uma integração entre as diversas áreas do saber ligando a Zootecnia às demais áreas do conhecimento como instrumentação eletrônica e a ciência da computação (COSTA, 2005).

Este fato dá-se principalmente pela existência de um grande número de variáveis que influenciam o microclima dentro de uma instalação de produção acarretando, desta forma, prejuízos no sistema produtivo e perdas econômicas. Sendo assim, a Zootecnia de Precisão tem possibilitado a mensuração das principais variáveis que podem afetar a produtividade animal e, conseqüentemente, a gestão por parte do produtor (ARCE, 2008).

Na produção intensiva da agropecuária principalmente de suínos e aves, o gás mais liberado é a amônia . Devido a estes fatos, há necessidade de se desenvolver e aplicar dispositivos eletrônicos que sejam capazes de quantificar os níveis e concentração deste gás para se conhecer as interferências na produtividade final e também para permitir uma melhor compreensão dos fenômenos ambientais observados dentro de um ambiente monitorado (SEVEGNANIL et al., 2005; TIMMER, VAN DEN BERG, 2005).

A presença de determinados gases tais como amônia , metano e dióxido de carbono no ambiente permite avaliar se as taxas de renovação higiênicas de ar (ventilação mínima) estão sendo atendidas para cada idade específica dos animais, de maneira a garantir o seu desempenho eficaz no processo produtivo e por outro lado, garantir o atendimento às leis internacionais sobre a gestão ambiental e de bem-estar animal (AMARAL, 2007 e GATES et al., 2002).

Nos últimos anos, novas ferramentas e técnicas de instrumentação eletrônica têm sido desenvolvidas e implementadas para garantir precisão, controle e monitoramento na produção animal (TECH, 2008, TECH et al., 2011), em fazendas, granjas e indústrias. Tal inovação permite a tomada de decisões, especialmente para o gerenciamento, implantação de estratégias de

alimentação, controle de fertilidade e técnicas para promover saúde/conforto animal (BANDEIRA FILHO, 2003).

No ambiente de produção animal, os sistemas de automação precisam de ser acoplado a uma interface que lhes permitam avaliar o estado atual do ambiente. Os sensores permitem medir grandezas como temperatura, intensidade luminosa, pressão, umidade, pH, e níveis de determinados gases tais como amônia metano e dióxido de carbono, que geralmente são variáveis que devem ser controladas ou monitoradas no sistema de produção.

Os sensores podem também ser aplicados diretamente nos animais, como os pedômetros para monitorização de cios em vacas leiteiras (BREHME et al., 2008). Muitos destes dispositivos têm sido desenvolvidos para medição da frequência cardíaca, atividade elétrica cerebral, temperatura e atividade corporal (MITCHELL et al., 2004; LAUREYN, 2004; Silva, et al., 2005; COSTA, 2005; LOWE et al., 2007), embora muitos destes equipamentos têm sido utilizados principalmente para fins de pesquisa científica.

Com o avanço da microeletrônica, as possibilidades de utilização destes sensores na produção animal são crescentes, promovendo a redução de perdas e assim, a melhoria do bem-estar animal, saúde e produção eficiente (NÅAS, 2002).

Com relação ao monitoramento contínuo da amônia em granjas de produção animal há certa dificuldade de aquisição de instrumentos comerciais portáteis de fácil manejo, em função também dos elevados custos. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um sistema eletrônico integrado a um sensor polimérico, portátil, de baixo custo operacional, de simples operação e instalação, capaz de determinar com acurácia (precisão) concentração de amônia entre valores de 1 a 40 ppm.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Sensores na zootecnia de precisão

Com o avanço do agronegócio houve a necessidade de se agregar tecnologia para melhor gerir o sistema produtivo, dando assim origem a diversos aprimoramentos acadêmicos, como por exemplo, a Zootecnia de Precisão, antes conhecida como um Sistema de Gestão Integrado (SGI) (WATHES et al. 2008).

Essa nova área trata a produção animal como um conjunto de processos interligados, que atuam em sincronia numa rede complexa, baseada na climatologia, ambiência e comportamento na produção animal (PEREIRA, 2009). Portanto, a zootecnia de precisão necessita de sensores capazes de monitorar variáveis físicas e químicas no microambiente, tais como temperatura, umidade, amônia, metano, dióxido de carbono e outras.

No caso específico da amônia (NH_3), devido à sua alta toxicidade, a mesma causa diversos problemas respiratórios e outras infecções em frangos, quando os mesmos ficam expostos a concentrações mínimas de 11 a 20 ppm (MIRAGLIOTTA, 2000; Oliveira et al., 2003; NÄAS, I. A. et al., 2007), nesses níveis, a amônia pode levar a morte das referidas aves.

Para os seres humanos, valores limites de exposição atual são de 25 ppm durante um período de exposição de 8 horas e 35 ppm durante um período de exposição de 10 min (CHRISTIE et al., 2003 e JOSHI et al., 2011).

Existem vários tipos de sensores de amônia previamente relatados na literatura, desde o trabalho de Brattain e Bardeen 1952, (Brattain e Bardeen, 1953) e, seguidamente do trabalho de Morrison (Morrison, 1953), começou-se a conhecer melhor o porquê da resistência dos semicondutores é muito sensível a adsorção do ambiente gasoso. Este conhecimento foi um passo no princípio da utilização de semicondutores como sensores de gases.

Em particular da amônia (NH_3), há muitos princípios de medição deste gás descrito na literatura e podem ser categorizados em cinco tipos principais e cada um deles tem as suas vantagens e desvantagens. Os sensores de óxido de metal de gás, os detetores de amônia catalíticos seguido pelos sensores poliméricos de amônia e as técnicas de detecção óptica e adsorção de amônia.

Os sensores de amônia que têm sido fabricados em maiores quantidades são, os sensores de óxido de metal de gás, baseados em óxido de estanho (SnO_2) (SBERVEGLIERI, 1995; IMAWAN et al., 2000; ZAKRZEWSKA, 2001; YAMAZOE, 1991).

Muitos modelos foram propostos para explicar a funcionalidade destes tipos de sensores mas, é bem conhecido até agora que os sensores de gases operam no princípio da mudança da condutância devido a quimi-adsorção de moléculas de gás na camada de detecção (CLIFFORD e TUMA, 1983).

O comportamento elétrico é governado pela formação de barreiras duplas quando exposto quimicamente a gás como amônia, a co-absorção e a interação mútua entre o gás e o oxigênio resulta na oxidação do gás na superfície (HUEBNER e DROST, 1991).

Pela sua baixa seletividade em diferentes gases, foram realizadas diversas propostas no desenvolvimento de um sensor mais seletivo (MIZSEI, 1995), como análises dos componentes principais, rede neural artificial (DI NATALE et al., 1999; STRIKE et al., 1999; AMPUERO e BOSSET, 2003), foram utilizadas várias técnicas para integração destes sensores em chip (DÜSCO et al., 1997; SOLZBACHER et al., 2001).

Concluiu-se que este tipo de sensores baseado em óxido de metal não são seletivo (TIMMER et al., 2005). Uma forma diferente para fazer os sensores de óxido de metal serem seletivos é usando metais ou aditivos que melhoram a quimiadsorção de gases específicos.

Material de detecção baseada em WO_3 demonstrou responder bem a NH_3 e NO (WANG et al., 2000; XU et al., 2000). Muitos materiais foram adicionados a este material de detecção a fim de aumentar a sensibilidade e a seletividade em relação a estes dois gases.

Estes sensores estão comercialmente disponíveis e são usados principalmente como detetores de gases de combustão (TOMCHENKO et al., 2003), ou como sistema de alarme, por exemplo para detecção de vazamento de amônia no sistema de refrigeração (JERGER, 2002).

O segundo grupo de detetores de gases são os sensores de amônia catalíticos, existe um grande número de publicações sobre a reatividade dos metais catalíticos em gases específicos, como por exemplo no caso da amônia, hidrogênio, vapores orgânicos e monóxido de carbono (LUNDSTRÖM et al., 1993; MOSELEY, 1997; SPETZ et al., 1988).

A concentração de portador de carga no metal catalítico altera pela influência da concentração do gás sendo medido. Essa alteração no portador de carga pode ser quantificada usando um dispositivo de efeito de campo como um capacitor ou transistor (LUNDSTRÖM et al., 1990; Winkvist et al., 1984).

A reação catalítica de uma camada de metal com amônia pode também ser usado em combinação com um íon do estado sólido condutor para formar uma bateria. Estes sistemas de detecção de gás são conhecidos como células químicas. A reação catalítica no eletrodo de detecção causará uma alteração no potencial do eletrodo, a diferença resultante de potencial entre o eletrodo e o eletrodo contador, sobre a camada condutora, é utilizado para quantificar a concentração de gás (MAYO et al., 1995).

O terceiro grupo de detetores utilizam polímeros para medição da amônia. Muitos materiais são descritos na literatura como é o caso do polipirrol e polianilina.

No caso do polipirrol, há uma reação irreversível entre a amônia e do polímero e, também a amônia pode reduzir reversivelmente a forma oxidada da polipirrol (LÄHDESMÄKI, 2000), a redução do filme polimérico causa uma alteração na condutividade do material, tornando-o um material adequado para detecção resistiva ou detecção amperiométrica de amônia (Palmqvist et al., 1995; LÄHDESMÄKI et al., 1996).

A reação irreversível com amônia resulta no aumento da massa do polímero. No entanto, a reação irreversível faz com que a sensibilidade do sensor diminua ao longo do tempo de exposição a amônia (LÄHDESMÄKI,

2000), esta é uma grande desvantagem deste tipo de sensores (HEIDUSCHKA et al., 1997).

Desta forma a polianilina provou ser um material polimérico condutor muito mais estável (CHABUKSWAR et al., 2001).

Um outro grupo são os analisadores ópticos de gases usando Espectrofotometria. Existem dois métodos espectrofotométricos para a detecção de amônia descritos na literatura. O primeiro baseia-se numa alteração da coloração quando a amônia reage com um reagente e a segunda técnica de detecção baseia-se na absorção óptica.

A absorção óptica por espectroscopia é usada na maioria dos detetores de amônia ambiental mais sensível e seletivo. São dispositivos com uma resolução temporal de um segundo com a faixa mínima de detecção de 1 ppb (MOUNT et al., 2002).

Estes dispositivos utilizam *laser* e espectrógrafo, cuja luz viaja através do ar (PEETERS et al., 2000) ou na camada sensível da amônia (JIN et al., 2001; LEE et al., 2003). O espectro da luz que atinge o detetor sofre influência pela composição do gás ou pela característica do material (WEBBER et al., 2002). Apesar da sensibilidade e seletividade existem algumas desvantagens quando se pensa em dispositivos sensores para medição em pequena escala ou volumes. Outra desvantagem, o equipamento possui custo elevado (TIMMER et al., 2005). Neste contexto, o desenvolvimento de sensores que atendam as necessidades de áreas como a zootecnia devem ter sensibilidade e seletividade em pequenas escalas ou volumes e operar dentro da complexidade de um ambiente de produção animal.

Para dar suporte ao uso de sensores de amônia na zootecnia de precisão, deve-se desenvolver uma instrumentação eletrônica específica para atuar por exemplo, em sistemas de controle automatizado e armazenamento de dados (TECH et al., 2011), tais como data loggers e sistema de análise de dados (XIN; SHAO, 2002), sistemas estes que são acoplados a sensores. Estes instrumentos avançados tornaram-se indispensáveis para controlar ou evitar perdas no sistema produtivo.

Segundo Bandeira Filho (2003), as principais aplicações dos dispositivos eletrônicos em uma instalação rural são as identificações e rastreamentos de animais, medidas do peso e da temperatura, controle de variáveis ambientais úteis, tais como temperatura, umidade, gases voláteis, além do registro de eventos, como vacinação, cio, parto, etc.

Dentro deste contexto, a Zootecnia de Precisão foi redefinida como a área da zootecnia na qual utiliza-se a instrumentação eletrônica computadorizada as variáveis de ambiente e através destes dados, tomar decisões ou simplesmente alertar os responsáveis pelo gerenciamento do ambiente ou da produção.

Um dos objetivos da Zootecnia de Precisão, é o de auxiliar a produção animal, da mesma forma que a agricultura de precisão vem auxiliando a produção agrícola por vários anos e com muito sucesso. Algumas das técnicas são comuns aos dois setores, mas a produção animal é mais complexa, principalmente porque o manejo e a sensibilidade dos animais acrescentam uma outra dimensão de complexidade.

Para o engenheiro, os princípios da aplicação da Engenharia de Processo para a produção animal não é tarefa fácil, por causa das interações complexas entre os componentes de processos. Assim, surge a necessidade de uma tecnologia de baixo custo, que possa medir as respostas biológicas e suas traduções significativas para o controle ótimo da produção (WATHES et al. 2008).

Diferentemente da Agricultura de Precisão, na Zootecnia de Precisão é o animal que gera os sinais mais importantes do processo, que precisam ser medidos diretamente e de forma contínua. Estes, por sua vez, incluem aspectos comportamentais, fisiológicos e indicadores de produção, tais como peso, ingestão alimentar e do movimento. Sendo assim é necessário lançar técnicas mais robustas e eficientes (CLARKE, 1988; SOETERBOEK, 1992; CAMANCHO e BORDONS, 1999).

Pode-se, assim, resumir que a Zootecnia de Precisão é um conjunto de sistema relacionados e otimizados que permite controlar e gerenciar a produção animal baseado nas teorias e princípios da engenharia de produção, da instrumentação eletrônica e da computação, utilizados em

conjunto com os processos biológicos dos animais, tornando-se uma ferramenta para o produtor ou gestor do sistema de produção animal.

2.2 Importância dos sensores na ambiência de produção animal

Na produção animal, as instalações são consideradas como ponto fundamental, por isso devem ser amplas, arejadas, de fácil higienização, fácil manuseio e com maior conforto possível para o animal.

Devem ainda ter proteção contra as chuvas, os ventos e temperaturas extremas e, ao mesmo tempo, devem atender às leis de segurança do meio ambiente e sanitário.

A instalação deve ser eficiente para alimentação, manejo, um ambiente que ao mesmo tempo seja saudável para os animais e que ofereça condições favoráveis de trabalho e confortável para os funcionários (TEIXEIRA, 2001).

Há uma grande demanda por sensores para o monitoramento de gases e vapores tóxicos em locais de trabalho, contaminantes de recursos hídricos e do escoamento dos campos agrícolas, granjas e habitats controlados (ADHIKARI e MAJUMDAR, 2004).

Essa demanda vem dando evidências claras de uma revolução nas pesquisas de sensores, dando assim, origem a um grande número de dispositivos sensoriais para a tecnologia médica e ambiental.

A intensificação de estudos na área de qualidade do ar em ambientes de criação de animais também se deve ao fato de que, atualmente, a maioria dos sistemas produtivos é de alta densidade, aumentando o risco de contaminação por microrganismos patogênicos e a necessidade de controle das condições ambientais, como temperatura, umidade, concentrações de gases, taxa de ventilação (TINÔCO e GATES, 2005; MIRAGLIOTTA et al., 2002).

Segundo Curtis (1983), o ambiente térmico ideal para o animal é aquele em que ele se encontra em termo neutralidade. Nesta situação, o

gasto de energia pelo animal para conservar ou dissipar calor é mínimo e a eficiência produtiva é melhor.

A temperatura de conforto varia entre os animais e entre as fases de vida do animal. A temperatura do ambiente influencia também no consumo de ração e, conseqüentemente, na conservação alimentar e ganho de peso (JUNIOR et al., 2003).

O controle da temperatura do ambiente está relacionado com a troca de ar entre o ambiente interno e o ambiente externo da instalação, influenciando na concentração e emissão de gases para atmosfera (DE MATTOS, 2007).

Historicamente, o monitoramento e controle do conforto térmico dos animais criados em confinamento é baseado em valores pré-definidos de t_{bs} (temperatura de bulbo seco) ou seja, temperatura do ar medida com um termômetro comum mas, esta forma tradicional de controle do estado de conforto ou desconforto do animal em função das condições em que está submetido não é suficiente para se obter as reais necessidades dos animais (XIN & SHAO, 2005).

O microclima dentro de uma instalação exerce efeitos diretos e indiretos sobre a produção animal durante o processo produtivo, e, é definido pela interação de elementos como gases tóxicos tais como NH_3 , CO_2 , CH_4 , temperatura, umidade relativa, densidade animal, entre outros. Estes fatores podem acarretar redução no processo produtivo e conseqüentemente prejuízos econômicos, como também efeitos nocivos à saúde dos funcionários, se não forem monitorados e controlados continuamente (ECIM-DJURIC e TOPISIROVIC, 2010).

A tendência atual é de equipar as instalações com sensores inteligentes e automatizados capazes de atuar sobre qualquer variável.

Existem vários termos para descrever uma instalação avançada, como um edifício inteligente, uma casa ou um galpão inteligente. Um edifício inteligente pode ser definido como aquele que é capaz de obter e aplicar o conhecimento sobre seus habitantes e arredores, a fim de adaptar-se e cumprir as metas de conforto e eficiência (COOK e YOUNGBLOOD, 2004).

Um projeto realizado na Universidade de São Paulo/Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos avaliou os fatores físicos que afetam a produtividade das aves, como temperatura, umidade e gases tóxicos, utilizando um sistema de sensores sem fio e atuadores de ambiente (TECH et al., 2011).

As redes de sensores sem fio (RSSF) possibilitam o monitoramento e controle de diversos tipos de ambientes. Seu emprego já foi largamente estudado para várias áreas de aplicação (VICENTE et al., 2010) e sua viabilidade em ambientes de criação se justifica pelo fato que, o monitoramento e redução de emissões de amônia provenientes da agropecuária é uma exigência legal na maioria dos países. (HAYES et al., 2006).

Um edifício inteligente integra múltiplos serviços usando um sistema de comunicação comum. Para isso, há a necessidade da integração de redes de sensores sem fios, fornecendo o sensoramento do ambiente e inteligência localizada, sistemas de controle adaptável que ofereçam boa usabilidade e aplicações avançadas, proporcionando economia de energia, maior segurança e um ambiente mais adequada (OKSA et al., 2008). Um exemplo de uma instalação inteligente é ilustrado na Figura 1.

Com um controle automatizado, o monitoramento e controle da amônia no ambiente da instalação é mais preciso e viável, visto que, manualmente não é possível controlar todas as variáveis envolvidas na produção além de estar sujeito a muitos erros.

Figura 1 - Sistema de controle ambiental automatizado com rede de sensores

(TECH et al., 2011)

2.3. Instrumentação eletrônica

A instrumentação eletrônica na zootecnia pode ser definida como a ciência que pesquisa métodos e procedimentos tais como dispositivos eletrônicos e sensores para criar instrumentos capazes de mensurar variáveis de interesse zootécnicas tanto nos aspectos associados a biologia dos animais quanto nos aspectos físicos do ambiente de criação.

Os primeiros experimentos com eletrônica envolvendo correntes elétricas em tubos de vácuo foram realizados por Heinrich Geissler (1814-1879), quando retirou a maior parte do ar de um tubo de vidro e descobriu que o tubo brilhava, quando havia corrente através dele. Mais tarde, o William Crookes (1832-1919) descobriu a corrente em tubos de vácuo, que parecia consistir de partículas. Thomas Edison (1847-1931) fez experimentos em lâmpadas de filamento com placas de carbono e descobriu que havia

corrente no filamento quente para a placa carregada positivamente. Ele patenteou a idéia, (Floyd 2007).

Outros experimentos foram realizados com as propriedades das partículas que fluíam em tubos de vácuo. O Joseph Thompson (1856-1940) mediu propriedades dessas partículas, que mais tarde foi chamado de *elétrons*.

Apesar dos fios de comunicação telegráfica remontarem a 1844, a eletrônica é basicamente começou com a invenção do amplificador de tubo de vácuo. Em 1904, John A. Fleming construiu um tubo de vácuo que permitia o fluxo da corrente em apenas uma direção. Foi chamada de válvula Fleming, um precursor dos diodos de tubo de vácuo.

Em 1907, Lee deForest acrescentou uma grade ao tubo de vácuo e, o novo dispositivo, chamado de audiotron, poderia amplificar qualquer sinal fraco. Quando adicionou ao dispositivo o elemento de controle, de Forest iniciou uma revolução eletrônica. Foi com uma versão melhorada de seu dispositivo que o serviço transcontinental de telefonia e rádio foi realizado pela primeira vez. Em 1912, um rádio amador em San Jose, Califórnia, fez a transmissão do sinal.

Em 1923, Vladimir Zworykin, inventou o primeiro canal de imagens de televisão, e em 1927 Philo T. Farnsworth patenteou o sistema completo de televisão.

Na década de 1930 começou o desenvolvimento dos primeiros computadores eletrônicos. Os computadores modernos têm suas origens na obra de John Atanasoff, da Iowa State University. Em 1937, ele imaginou uma máquina binária que poderia fazer o trabalho matemático complexo.

Em 1939, ele e o aluno de graduação Clifford Berry tinham construído uma máquina binário chamado ABC, (por Atanasoff-Berry Computer) onde os tubos de vácuo foram utilizado para a parte lógica e condensadores (capacitores) para a memória.

Em 1939, o magnetron, um oscilador de microondas, foi inventado na Grã-Bretanha por Henry Boot e John Randall. No mesmo ano, o tubo de microondas Klystron foi inventado nos Estados Unidos por Russell e Sigurd Varian.

Durante a Segunda Guerra Mundial, a eletrônica se desenvolveu rapidamente. Radar e comunicação de alta frequência foram possíveis pelo magnetron e Klystron. Tubos de raios catódicos foram melhorados para uso em radar.

Por volta de 1946, John Von Neumann tinha desenvolvido o primeiro computador com programas de armazenamentos, o ENIAC, na Universidade da Pensilvânia. A década terminou com uma das invenções mais importantes, o transistor.

Com a invenção do transistor em 1947 na Bell Labs, começa a revolução da eletrônica, os inventores foram Walter Brattain, John Bardeen e William Shockley. No mesmo ano de 1947, foram introduzidos o PC (printed circuit), e a produção comercial de transistores começou em Allentown, Pensilvânia, em 1951.

A invenção mais importante da década de 1950 foi o circuito integrado. Em 12 de setembro de 1958, Jack Kilby, da Texas Instruments, fez o primeiro circuito integrado. Esta invenção literalmente criou a era do computador moderno e provocou mudanças radicais na medicina, comunicação, produção e indústria do entretenimento.

A década de 1960 começou a corrida espacial e o trabalho na miniaturização dos computadores. A corrida espacial foi a força motriz por trás das mudanças rápidas na eletrônica. O primeiro sucesso “op-amp” (amplificador operacional) foi projetado por Bob Widlar, na Fairchild Semiconductor, em 1965, chamado $\mu A709$.

Mais tarde, o op-amp mais popular de todos os tempos, o 741, teve seu formato na Fairchild. Este op-amp se tornou o padrão da indústria e influenciou o design de op-amp de todos os tempos até a presente data.

Em 1971, uma nova empresa que tinha sido formada por um grupo da Fairchild desenvolveu o microprocessador. Essa empresa foi a Intel e o produto foi o chip 4004, que tinha a mesma capacidade de processamento que o computador ENIAC.

Mais tarde, no mesmo ano, a Intel anunciou o primeiro processador de 8 bits, o 8008. Em 1975, surge o primeiro computador pessoal Altair 8800, e o assunto saiu em destaque na capa da revista popular Science Magazine

em janeiro de 1975. A década de 1970 também viu a introdução da calculadora de bolso e do desenvolvimento de novos circuitos ópticos integrados.

Na década de 1980, metade das residências dos EUA estavam usando conexões a cabos ao invés de antenas de televisão. A confiabilidade, velocidade e miniaturização da eletrônica continuou durante a década de 1980, incluindo testes automatizados e calibração de placas de PC. O computador se tornou uma parte da instrumentação e foi criado o instrumento virtual. Os computadores tornaram-se uma ferramenta comum na bancada de trabalho.

Na década de 1990 viu a aplicação generalizada da Internet. Em 1993, havia 130 websites e agora há milhões. Empresas se esforçavam para estabelecer uma home page.

Uma das histórias importantes da tecnologia foi o crescimento contínuo e explosivo da Internet. O Uso da Internet na América do Norte aumentou mais de 100% entre 2000 e 2005. O resto do mundo vivenciou um crescimento de quase 200% durante o mesmo período.

A velocidade de processamento dos computadores está aumentando a um ritmo constante e capacidade de armazenamento de dados de mídia está aumentando a um ritmo incrível. Nanotubos de carbono são vistos como o próximo passo para os chips de computador, eventualmente substituindo a tecnologia de transistores.

A instrumentação é definida como a ciência da medição e controle (Floyd 2007). O termo instrumentação pode ser utilizado para fazer menção à área da ciência que desenvolve e pesquisa métodos e utilizações possíveis para os instrumentos.

Os instrumentos são necessários para medir variáveis físicas ou químicas em várias aplicações, tais como: na indústria, habitats controlados, estações de tratamentos, alimentos de consumo, pesquisa e desenvolvimento, etc.

Um sistema de instrumentação desenvolvido para fins zootécnicos é um conjunto de sistema relacionados e otimizado que permitem medir as

grandezas físicas, químicas e biológicas relacionadas aos animais e ao seu meio ambiente (ARCE, 2008).

Os sistemas de instrumentação atuais são baseados em processadores digitais acoplados aos sensores através de conversores analógico-digitais (QUINTÁNS et al., 2004). O avanço da ciência tem levado ao desenvolvimento de processadores digitais com computação de alta tecnologia e conversores analógicos/digitais muito rápidos.

No entanto, todos os equipamentos de instrumentação requerem circuitos de condicionamento para o ajuste dos sinais de interesse às características de entrada do conversor. Circuitos de condicionamento são, portanto, a essências na instrumentação, e tem havido sempre um esforço de desenvolver projetos com custos mais baixos (QUINTÁNS et al., 2006).

2.3.1 Amplificação e condicionamento de sinais

Um sinal pode ser definido como qualquer quantidade física ou química que varia com o tempo, espaço, ou quaisquer outras variáveis independentes (EREN, 2006).

Os sinais elétricos obtidos na saída de um sensor são geralmente de baixa amplitude e contém ruídos e interferências, proveniente do ambiente da quantidade sendo medida (QSM) e a partir do próprio sensor.

Às vezes, o processo de medição ou o sensor introduzem distorções não-linear da QSM. Desta forma, estes sinais devem amplificados e filtrados por um módulo de condicionamento de sinais (NORTHROP, 2005).

Os sinais elétricos gerados por transdutores muitas vezes precisam ser convertidos para uma forma aceitável ao sistema de aquisição de dados, particularmente o conversor A/D, que converte os dados do sinal para o formato digital. Além disso, muitos transdutores requerem alguma forma de excitação ou a integração a um pré-condicionamento de sinal específico,

como por exemplo, a ponte de Wheatstone, usada com sensores resistivos (PARK e MACKAY, 2003).

As principais tarefas realizadas por um circuito de condicionamento de sinal são:

- Filtragem
- Amplificação
- Linearização
- Isolamento
- Excitação

Um diagrama de uma arquitetura básica dum módulo de condicionamento de sinais pode ser vista na figura 2.

Figura 2 - Diagrama de blocos dum módulo de condicionamento de sinais (ARCE, 2008).

2.3.2 Sistema de aquisição de dados

Segundo Park e Mackay (2003), o computador é hoje a plataforma mais utilizada para processamento digital de sinal, processamento de imagem, sistema de aquisição de dados, controle industrial e aplicações de comunicação. Para aquisições de dados e controle de processos, a capacidade do computador e a flexibilidade permite que seja configurado de várias maneiras, que faz cada um com suas vantagens distintas. A chave para o uso eficaz do computador é a combinação cuidadosa dos requisitos específicos da aplicação de uma determinada aquisição de dados para um específico hardware apropriado e software disponíveis.

Aquisição de dados é o processo pelo qual grandezas físicas são transformadas em sinais elétricos que são convertidos em formato digital para processamento, análise e armazenamento em computador (PARK e MACKAY, 2003).

Na grande maioria das aplicações, o sistema de aquisição de dados (SAD) não é projetado simplesmente para a aquisição de dados, mas para agir sobre ela também.

É possível incluir funções de controle em um sistema de aquisição de dados (NORTHROP, 2005).

Um sistema de aquisição de dados e controle, construído em torno da capacidade de processamento e da flexibilidade do computador, pode consistir de uma ampla variedade de blocos de hardware proveniente de vários equipamentos de diferentes fabricantes.

É tarefa do engenheiro de sistemas reunir estes componentes individuais em um sistema funcional completo.

Os elementos básicos de um sistema de aquisição de dados podem ser observados na Figura 3, que são:

- Sensores e transdutores
- Condicionamento de sinal
- Hardware de aquisição de dados
- Computador (sistema operacional)

- Software de leitura de dados

A figura 3 ilustra um sistema de medição e controle. Neste sistema as “quantidades sendo medidas” (QSM) representam o universo das variáveis fisiológicas de um animal ou as variáveis físicas de um ambiente. No esquema da figura 3, o sensor converte a grandeza física em tensão ou corrente elétrica deste sinal detetado.

Este sinal elétrico resultante é normalmente de baixa amplitude e contém artefatos originados por interferências eletromagnéticas e mecânicas e, portanto, deve ser pré-processado.

Geralmente os instrumentos estão ligados a um sistema de controle qualquer, que analisa a medição enviada pelo instrumento. A resposta programada no sistema de controle pode ser o acionamento de dispositivos inseridos no processo ou simplesmente o armazenamento dos dados coletados (NORTHROP, 2005).

Figura 3 - Diagrama de blocos de um sistema de instrumentação Fonte: NORTHROP (2005).

2.4 Sensores e transdutores

Os sensores são dispositivos cuja propriedades alteram na presença de um estímulo físico ou químico e transmitem pulsos correspondentes mensuráveis, em função do seu comportamento sob a ação de uma grandeza (transdução).

Transdutores são dispositivos que possibilitam a conversão de uma forma de energia em outra, ou seja, a quantidade física ou química na entrada de um transdutor é convertida em um sinal elétrico, e de forma recíproca, ao aplicar um sinal elétrico aos terminais de saída, a grandeza física é gerada na entrada do transdutor.

Sensores e transdutores são sistemas fabricados, que ampliam as capacidades do sentido humano (MCGHEE et al., 1999).

2.4.1 Dinâmicas do sensor

Os sensores quanto a sua dinâmica, são qualificados em três categorias: sensor passa baixa de primeira ordem, sensor passa baixa de segunda ordem e sensor passa banda de segunda ordem.

A figura 4 ilustra o modelo de um sensor cuja função de transferência representa uma dinâmica de primeira ordem, onde $x(t)$ é a quantidade sendo medida, $x(s)$ é sua transformada de Laplace, $v_x(t)$ é a tensão de saída do sensor, $v_x(s)$ é sua transformada de Laplace. A figura 5 ilustra a dinâmica de resposta de vários modelos de sensores.

Figura 4 - Modelo de um sensor com dinâmica de primeira ordem.

Figura 5 - Respostas características de vários modelos de sensores (ARCE, 2008).

Os sensores podem ser classificados segundo a sua arquitetura (PARK e MACKAY, 2003) em:

- Sensores mecânicos
- Sensores elétricos
- Sensores magnéticos
- Sensores térmicos
- E outros como: acústicos, químicos, proximidade, radioativos, tátil, ópticos, voz e visão.

2.4.2 Sensores poliméricos

Na zootecnia de precisão, geralmente são usados sensores eletroquímicos, no qual seus componentes detectam certos estímulos durante o processo automatizado (LOWINSOHN, BERTOTTI, 2006) e enviam estas informações ao controle elétrico para sua referida análise.

Estes processos baseiam-se em reações espontâneas de oxidação e redução, que envolvem um determinado analito por exemplo um determinado gás como amônia para medição de sua concentração.

Dentro da classe dos sensores eletroquímicos encontra-se os sensores baseados em semicondutores e os sensores baseados em filmes poliméricos (PRASAD et al., 2005). Os sensores semicondutores apresentam diversas vantagens visto que, são portatéis, fácil de serem automatizados em virtude da medição de sinais elétricos e possibilidade de miniaturização (BARD e FAULKNER, 2001).

Geralmente, estes sensores são bastante usados nas indústrias de processo e produção, medicina e agricultura de precisão.

Mas, apesar destas vantagens, existem algumas desvantagens no uso dos referidos sensores na zootecnia de precisão, visto que, operam sob temperaturas relativamente altas para que o elemento sensor se torne ativo na presença do referido analito (PRASAD et al., 2005; CARQUIGNY et al., 2009).

Essa característica limita severamente o uso de tais sensores em meios muito úmidos ou mesmo em líquidos sendo, pois, tais sensores, muito dependentes do ambiente de aplicação, ao contrário dos sensores da mesma classe, os sensores de filmes poliméricos que podem operar em temperatura ambiente (HUGHES et al., 1992; PRASAD et al., 2005; REGAÇO, 2006; SHIMIZU et al., 2007; CARQUIGNY et al., 2009).

Ao longo dos últimos anos, a atenção tem sido dedicada ao uso de polímeros condutores como material de fabricação de sensores para amônia e outros gases, devido à sua sensibilidade em temperatura ambiente, estabilidade, facilidade de processamento e baixo custo (SINGH et al., 2008).

Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e os seus estudantes colaboradores descobriram os polímeros condutores e a forma de dopá-los em 1976 (HEEGER, 2001).

Atualmente, o uso de polímeros condutores para obter sensores de amônia e outras substâncias voláteis tem sido desenvolvido pela sua sensibilidade em temperatura ambiente, estabilidade, facilidade de produção e baixo custo.

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades químicas repetitivas idênticas, conhecidas como monômeros. Sob o ponto de vista elétrico, os polímeros são por excelência materiais isolantes, ou dielétricos. Ou seja, não conduzem eletricidade.

No entanto, uma classe particular de polímeros, os polímeros conjugados, podem se tornar condutores elétricos após serem submetidos a um processo conhecido como dopagem.

A condução elétrica por um polímero submetido à dopagem foi observada pela primeira vez em 1977 com o poliacetileno, representante mais simples da classe dos polímeros conjugados. Após a dopagem com agentes oxidantes, observou-se que o poliacetileno apresentava propriedades elétricas, magnéticas e ópticas parecidas às dos metais. Esse foi o marco inicial do desenvolvimento do grupo de materiais denominados polímeros condutores intrínsecos, os quais associam as vantagens das propriedades mecânicas e facilidade de processamento dos polímeros convencionais às propriedades típicas dos metais.

Existe uma ampla variedades de aplicações onde podem ser aplicados os polímeros condutores intrinsecamente tais como, em diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos sensoriais, circuitos integrados, blindagem eletromagnética, revestimentos anti-estática, inibidores de corrosão, transistores de efeito de campo (NORDEN e KRUTMEIJER, 2000), bem como dispositivos de uso biomédico, incluindo-se biossensores e plataformas para a regeneração do sistema nervoso (PENG et al., 2007; SPIRES et al., 2008), entre outras.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores depende diretamente das condições físico-químicas do ambiente ao qual estão

expostos, e estímulos externos como mudança de pH, variação de umidade e composição química do meio podem alterar o número e a mobilidade dos portadores de carga na cadeia polimérica e, conseqüentemente, sua condutividade elétrica (HEEGER, 2001).

Sendo assim, os polímeros condutores vêm sendo estudado desde as últimas décadas, com a mesma atenção que teve o silício no uso em microsensores (REGAÇO, 2006).

2.4.3 A polianilina

A polianilina (PANI) é um tipo de polímero e foi sintetizado pela primeira vez em 1862 por Letheby como oligômeros (LETHEBY, 1862). No entanto, foi somente durante a década de 1980 que este material começou a ser investigado como polímero condutor (CHIANG, et al., 1977; NALWA, 1997., KINLEN et al. 1998).

A estrutura química da PANI é baseada em unidades repetitivas de anilina e podem aparecer em muitos diferentes estados de oxidação. A síntese da polianilina, bem como dos seus derivados é feito por processo de polimerização química ou por eletropolimerização (MEDEIROS et al., 2006).

A PANI é derivada do produto da oxidação química de sais de anilina, tais como hidrocloreto ou sulfato de anilíneo. Em meio ácido a anilina é convertida num sal hidrossolúvel, conforme a reação ilustrada na figura 6.

Entre as nanofibras e nanotubos produzidos durante a preparação de polímeros condutores que têm sido objeto de estudo de muitas pesquisas nos últimos anos, a polianilina (PANI) é o que tem sido mais estudado (TRCHOVÁ et al., 2006, ŠEDĚNKOVÁ et al., 2008 e STEJSKAL et al., 2010) devido seu baixo custo, a sua facilidade de preparação, boa estabilidade térmica e ambiental, e suas aplicações versáteis (ŠEDĚNKOVÁ et al., 2008).

Nanotubos de carbono modificado com PANI têm sido propostos para aplicações em sensores (AN et al., 2004) e super condensadores (capacitores) (HUGHES et al., 2002 e ZHOU et al., 2004).

Figura 6 - Reação de dopagem por protonação da polianilina.

2.4.4 Polianilina no uso em sensores de amônia

A maioria dos sensores de gás disponíveis no mercado são inorgânicos, como semicondutores à base de óxidos metálicos cujo funcionamento depende de altas temperaturas, para assegurar a sensibilidade e seletividade (HUGHES et al., 1992 e SHIMIZU et al., 2007).

Essa característica limita severamente o uso de tais sensores em meios muito úmidos ou mesmo em líquidos, sendo pois tais sensores muito dependentes da condição do ar o qual o gás, no presente caso a amônia, será medida. Já sensores de filmes finos inorgânicos podem ser usados como detectores, como alternativa para solução deste problema (DEBARNOT e EPAILLARD, 2003).

A literatura mostra que há um grande investimento de pesquisa abordando esse tema nos últimos anos. Essas altas demandas por pesquisas sobre sensores tem origem na legislação de vários países, que estão preocupados com o meio ambiente e com aspectos sanitários (DARR e EPPERSON, 2009). Este fato leva à necessidade de desenvolver dispositivos

para monitoramento dos agentes contaminantes da água e gases tóxicos sob as mais diversas situações (ADHIKARI e MAJUMDAR, 2004).

As vantagens do uso dos polímeros condutores como elemento sensorial de gás comparado com outro material inorgânico são a sua diversidade, a condutividade intrínseca, uma resposta rápida, baixo custo, leveza, facilidade de síntese, a estabilidade no ar e, principalmente, a sua sensibilidade à temperatura ambiente (SRIVASTAVA et al., 2010).

Estes polímeros apresentam outras vantagens em relação aos semicondutores inorgânicos usados em sensores. Entre eles, a larga faixa de detecção de compostos voláteis, a simplicidade de fabricação por não necessitar de altas temperaturas ou procedimentos especiais de trabalho, contando, também, com a possibilidade de deposição em vários tipos de substratos, que justificam as referidas variações físicas e químicas em suas propriedades (HARSÁNYI, 2000, DEBARNOT e EPAILLARD, 2003, SUTAR et al., 2007).

Apesar de já existir no mercado, uma grande variedade de dispositivos, ainda há uma necessidade de se aprofundar as pesquisas sobre os filmes a base de polianilina, para a preparação de sensores de alta sensibilidade com boa resposta e com boas características de tempo de resposta e recuperação (SUTAR et al., 2007). Ainda existem muitas questões não respondidas e muitos projetos sobre o assunto estarão em andamento (HARSÁNYI, 2000).

2.4.4 Ftalocianina

As ftalocianinas (Pc) são substâncias conhecidas desde 1907, quando eram empregadas como corantes e pigmentos (BRAUN, TCHERNIAC, 1907). No entanto, sua estrutura química foi determinada apenas em 1934 por R. P. Linstead e A. R. Lowe (Linstead, Lowe, 1934), que descreveram a Pc como um composto macrocíclico conjugado, formado por quatro unidades isoindol conectadas por átomos de nitrogênio. A substituição dos hidrogênios centrais do macrociclo por um átomo metálico leva a formação da ftalocianina metálica, ou MPc, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Fórmula estrutural de uma ftalocianina metálica (PcM), onde M é um átomo de metal (TEMOFONTE, SCHÖCH, 1989).

Do ponto de vista eletrônico, as Pc são semicondutores do tipo P, com energia de HOMO da ordem de 4,8 eV, que apresentam forte absorção de luz visível (SNOW, BARGER, 1993). Por conta disso, apresentam grande potencial para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos, como células fotovoltaicas, armazenamento óptico, diodos emissores de luz, além de transistores por efeito de campo e sensores químicos (MORTIMER et al., 2006; RODRIGUEZ-MENDEZ et al., 2008; CAI et al., 2009; SANTOS *et al.*, 2008; PELTEKIS et al., 2008; DE BONI et al., 2008; SANTOS et al., 2008; Choi, Milster, 2006; Ke, et al., 2009).

Além disso, apresentam excelente estabilidade térmica, o que permite a obtenção de filmes por sublimação (TEMOFONTE, SCHOCH, 1989).

Por exibir alterações substanciais nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas quando expostos a vários agentes oxidantes e redutores (TEMOFONTE, SCHOCH, 1989), as Pc têm sido empregadas em sensores químicos (JIANG et al., 1991; WANG, LANDO, 1994; ZUCOLOTTI et al., 2006; ALESSIO et al., 2010;).

A estrutura de cristal destes compostos pode facilmente acomodar moléculas dopantes que, quando adsorvidas na superfície do filme ocasionam variações na densidade e mobilidade dos portadores de carga, alterando assim sua condutividade (WANG, LANDO, 1994).

Quando moléculas como NO₂ são adsorvidas pela Pc ou MPc ocorre uma interação de transferência de carga na superfície (BELGHACHI, COLLINS, 1990), resultando num aumento muito grande na condutividade da superfície. O processo é um tanto análogo à dopagem de silício intrínseco para produzir um semicondutor orgânico do tipo P (FAASSEN, KERP, 2003).

O ligante centrado ocupa a maior órbita molecular nos compostos MPc, sendo assim, o átomo de metal tem pouca influência sobre a reação de oxidação. Por exemplo, depois de liberar a dopagem química com iodo a resistividade do pó de ftalocianina de níquel(II), NiPc, diminui de 10¹² para 0,7 Ω cm. Efeitos semelhantes são observados em outros compostos de ftalocianina tais como CuPc, FePc, PbPc e até mesmo na ftalocianina sem metal, H₂Pc (TEMOFONTE, SCHOCH, 1989).

As estabilidades química e térmica elevadas dos compostos MPc permitem a obtenção de filmes altamente cristalinos por sublimação e deposição assistida por plasma. No entanto, derivados hidrossolúveis como a ftalocianina tetrasulfonada (TS-Pc) têm recebido atenção especial. Por serem hidrossolúveis, esses derivados da ftalocianina podem ser processados por técnicas mais simples e baratas, como a de automontagem.

A TS-Pc contendo diferentes metais apresenta solubilidade em água e têm sido empregadas na deposição por automontagem com diferentes polímeros, incluindo-se a polianilina, hidrocloreto de poli (dialildimetilamônio), quitosana, entre outros (LÜTT e FITZSIMMONS, 1998; ZUCOLOTTO et al., 2003; SANTOS *et al.*, 2008; De Sousa Luz et al., 2011).

A Figura 8 ilustra a fórmula estrutural da Ni-TS-Pc.

Figura 8- Fórmula estrutural da ftalocianina de níquel(II), tetrasulfonada, Ni-TS-Pc.

3 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo testar a seguinte hipótese:

“É possível medir amônia em níveis de interesse zootécnico usando sensores poliméricos com reversibilidade espontânea”.

Para testar essa hipótese, o seguinte conjunto de ações foi seguido:

- 1- Desenvolvimento de um sensor polimérico capaz de detectar amônia em concentrações de interesse zootécnico;
- 2- Verificação da reversibilidade do sensor nas concentrações de interesse zootécnico;
- 3- Verificação da resposta temporal do sistema de medida nas concentrações de interesse zootécnico.

4 Material e Métodos

4.1 Construção do sensor

Os sensores para detecção de amônia, que poderá ser utilizado em diversos tipos de ambientes, foram desenvolvidos no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Foram desenvolvidos três sensores poliméricos:

- 1 - Sensor interdigitado (SPI);
- 2 - Sensor capacitivo utilizando duas placas interdigitadas de material polimérico (SCPI);
- 3 - Sensor capacitivo utilizando duas placas completamente recobertas de material polimérico(SCPN).

4.1.1 Construção do sensor polimérico interdigitado (SPI)

O sensor polimérico interdigitado (SPI), foi construído basicamente de eletrodos de ouro depositados sobre substrato de vidro óptico BK7 (25 mm x 10 mm x 1 mm) e ainda revestida por um filme polimérico ultrafino.

A polianilina (Pani, Pm 10.000 g mol⁻¹), poliestireno sulfonato de sódio (PSS, Pm 70.000 g mol⁻¹), ftalocianina com níquel (II) tetrassulfonada (Ni-PTC), e 3-mercapto propanosulfonato de sódio (3-MPS) foram todos adquiridos da Aldrich Co (EUA).

O filme polimérico foi depositado pela técnica de automontagem (Decher, et al., 1997; Paterno et al., 2001). O método consiste basicamente na imersão do substrato alternadamente em soluções de um policâtion e de um poliânion. A adsorção ocorre espontaneamente devido à atração eletrostática entre os grupos iônicos dos polieletrólitos. A fim de tornar a

superfície dos eletrodos de ouro negativamente carregada, estes foram funcionalizados com 3-MPS. Posteriormente, o eletrodo funcionalizado foi imerso por 3 minutos na solução de policação, no caso a PANI dopada, depois levado à uma solução de limpeza por 30s (solução de HCl pH 2,7), para remoção de material adsorvido fracamente. Em seguida o substrato com uma camada de PANI foi seco com um fluxo de N₂ gasoso. Na próxima etapa, o conjunto foi imerso na solução de um ânion, PSS ou Ni-PTC, também por 3 minutos, sendo em seguida lavado e seco como na deposição da camada de policação.

Ao término desse procedimento obteve-se um filme com uma bicamada, PANI/Ni-PTC ou PANI/PSS. A repetição dessas etapas levou à produção de filmes multicamadas. No experimento em questão foram depositados filmes com até 10 bicamadas.

O dispositivo construído consistiu em eletrodos simétricos recobertos com material condutor metálico, que permitem a polarização através de qualquer mecanismo (Figura 9). O eletrodo tem formato retangular, de modo que seja possível a deposição de um filme dielétrico espesso, fino, definido em função da aplicação, precisão, alcance da medida, faixa de medida e durabilidade.

A Figura 10 ilustra a camada interdigitada do referido sensor de amônia.

Figura 9 - Sensor de amônia interdigitado na forma esquemática.

Figura 10 - Ilustração do sensor interdigitado recoberto com o filme polimérico.

4.1.2 Construção do sensor capacitivo polimérico interdigitado (SCPI)

Nesta etapa o sensor capacitivo polimérico interdigitado (SCPI) foi desenvolvido com o mesmo procedimento já mencionado na seção 4.1.1 mas, com diferença na sua geometria no qual foi adaptado e modelado no Laboratório de Física Aplicada e Computacional (LAFAC).

O dispositivo consiste de duas placas interdigitadas de material polimérico retangular justa postas, face-a-face, formando uma estrutura em sanduíche, com um espaçamento entre as placas de 85 μ m.

Cada placa é composta de um substrato de vidro óptico BK7 (1), polímero interdigitado (2), filme polimérico condutor (3), espaço livre entre as placas (4), podendo ser este preenchido de ar ou um segundo material dielétrico, que permite o fluxo do gás a ser detetado, contato elétrico (5).

O sensor pode ser visto na forma esquemática na Figura 11.

Figura 11 – Sensor capacitivo polimérico interdigitado - SCPI utilizando duas placas interdigitadas de material polimérico na forma esquemática.

A configuração proposta para o sensor propicia a reversibilidade espontânea dos níveis de condutividade do filme polimérico, logo que a exposição ao analito seja cessada. Mas visto que, a sua resposta não foi totalmente satisfatória então, houve a necessidade de aprimorar o referido dispositivo.

4.1.3 Construção do sensor capacitivo polimérico não interdigitado (SCPN)

O dispositivo construído, sensor capacitivo polimérico não interdigitado (SCPN) consiste em eletrodos simétricos recobertos com material condutor metálico, que permitam a polarização através de qualquer mecanismo. Os eletrodos têm formatos retangular, 25 mm de comprimento, 10 mm de largura e 1 mm de espessura, de modo que seja possível a deposição de um filme dielétrico, definido em função da aplicação, precisão, alcance da medida, faixa de medida e durabilidade Figura 12.

Figura 12 – Imagem que ilustra duas lâminas de vidro recobertas com ouro. É possível observar que metade das lâminas está recoberta com um filme polimérico.

Uma visão esquemática do dispositivo objeto desta tese é ilustrada na figura 13. O dispositivo consiste de duas placas de sensores de amônia justas postas, face-a-face, formando uma estrutura em sanduíche.

Cada placa é composta de um eletrodo metálico (1), recoberto com um filme espesso, fino ou nanoestruturado (2), a base de polímero condutor ou isolante, dopado com outras espécies (nanopartículas, nanotubos, corantes). Há ainda um espaço livre (3) entre as placas, podendo ser este preenchido de ar ou um segundo material dielétrico, que permite o fluxo do gás a ser detectado.

Figura 13 – Esquema do dispositivo do sensor capacitivo utilizado para detecção de amônia

A configuração proposta para o sensor propicia a reversibilidade espontânea dos níveis de condutividade do filme polimérico, logo que a exposição ao analito seja cessada. Isso só é conseguido pela configuração do sistema, que entre outros efeitos, impede a passagem de corrente de uma placa ao outro, o que limita uma variação das propriedades de uma camada muito superficial do filme, sem no entanto alterar as características de volume do filme.

4.1.4 Aparato experimental para teste dos sensores

Foram medidos as variações da capacitância dos dispositivos, aplicou-se uma tensão com amplitude de 1 mV entre os eletrodos e com uma frequência de 1 KHz, permitindo o estudo da resposta capacitiva do dispositivo. Com a medição da capacitância entre os dois eletrodos em tempo previamente definido, é possível a observação de propriedades como tempo de resposta e a sensibilidade.

O equipamento utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Equipamento para caracterização da capacitância do sensor. Ponte LCR MXB 821- Minipa.

Foram realizados vários testes analisando-se a variação da resistividade no caso do SPI e a variação da capacitância do SCPN mediante variação da quantidade de amônia no qual os sensores foram submetidos.

Os sensores foram confinados em recipientes de 80cm³, devidamente selados.

Todos os testes foram realizados em triplicata, submetendo cada sensor a várias concentrações de amônia de 1 a 60 ppm, com períodos de tempo de 2 e 30 minutos por cada concentração para avaliar a resposta do comportamento resistivo do SPI e capacitivo do SCPN.

No caso específico do SCPN, além dos testes descritos anteriormente, ainda foram feitas 30 coletas da concentração de 5 ppm no período de 3 dias para avaliar o erro máximo do referido dispositivo e para avaliar a estabilidade do filme polimérico

4.1.5 Modelo físico-matemático do SCPN

Quando polímeros condutores são expostos a amônia, em particular, e outros gases, em geral, suas propriedades elétricas e ópticas são alteradas (WU et al., 2000; PRASAD et al., 2005; REGAÇO, 2006; SINGH et al., 2008).

As PANI quando dopadas contêm grupos PANI-H⁺, carregados positivamente. Quando é exposta à amônia (NH₃), essa remove um próton da cadeia da PANI, tornando-se NH₄⁺ (amônio) e com isso, sem esse próton, a PANI se torna isolante. Por isso, a resistividade do filme aumenta quando é exposto à amônia.

Porém, quando a exposição é cessada, a espécie amônio, NH₄⁺ é convertida em amônia novamente, NH₃ e o próton é devolvido à PANI, que volta a ser condutora. Um esquema resumido da reação seria o seguinte:

Considerando que o sensor é um capacitor de placas paralelas recobertas com o filme polimérico, um modelo simples é proposto para descrever o fenômeno da variação da capacitância com a presença de amônia entre as placas poliméricas no caso do SPCN.

Neste modelo considera-se que o sensor capacitivo possui três regiões com constantes dielétricas distintas; região 1 com constante dielétrica k_1 , região 2 com constante dielétrica k_2 e região 3 com constante dielétrica k_1 . A constante dielétrica k_1 é a do polímero e k_2 é a constante do dielétrico entre as placas conforme ilustra a Figura 15.

Para esta geometria pode-se escrever um modelo elétrico equivalente formado por três capacitores em série Figura 16. No instante $t = 0$ ou enquanto o dielétrico entre as placas poliméricas for o ar, as camadas poliméricas sobre as placas permanecem condutoras.

À medida que a amônia interage com a superfície do polímero o mesmo torna-se menos condutor, pode-se assumir então que a constante dielétrica K_1 é função da difusão de amônia entre as placas condutoras no modelo descrito na Figura 15.

Figura 15 - Modelo do SCPN

Figura 16 - Modelo elétrico equivalente

Da figura pode-se escrever que a capacitância do sensor é dado por:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_1} \quad (1)$$

e a capacitância total C_t pode ser escrita em função da constante dielétrica K dada pela equação (2).

$$C_t = \epsilon_o A \left[\frac{K}{2d' + d} \right] \quad (2)$$

Na qual A é a área das placas, d' a espessura do polímero, d a distância entre as placas poliméricas ϵ_o é a fusão de amônia fluindo entre as placas. Quando o sensor está exposto ao ar (sem amônia $K=1$) o polímero é condutor e considerando-se que as espessuras do filme polimérico é desprezível em relação à d (espaçamento entre as placas) $d' \ll d$. A capacitância do dispositivo pode ser aproximada dada por:

$$C_t \approx \frac{\epsilon_o A}{d} \quad (3)$$

À medida que a amônia entra entre as placas K sofrerá uma variação que pode ser considerado como função da difusão de amônia entre as placas e pode ser escrita usando as 1ª e 2ª leis de Fick (Brogioli; Vailati, 2001).

Como a 1ª lei de Fick afirma, a densidade de corrente de partículas é proporcional ao gradiente de concentração de partículas (amônia) no meio.

$$J = -D \frac{dn}{dx} \quad (4)$$

O modelo esquemático do fluxo de amônia entre as placas é mostrado na figura 17.

Figura 17 - Modelo do fluxo de amônia entre as placas através de uma área S no espaço entre x e x+dx.

Neste modelo a concentração varia com a posição X ao longo do centro do capacitor, J é a densidade de corrente de partículas de amônia e n é o número efetivo de partículas que atravessa na unidade de tempo uma área perpendicular à direção da difusão e D é o coeficiente de difusão.

A acumulação de partículas de amônia na unidade de tempo que é produzida no elemento de volume Sdx dentro do capacitor é igual a diferença entre o fluxo que entra JS menos o que sai no J'S logo:

$$JS - J'S = \frac{dJ}{dx} Sdx \quad (5)$$

A acumulação de partículas dentro do capacitor é:

$$(Sdx) \frac{dn}{dt} \quad (6)$$

Igualando as equações e usando a 2ª lei de Fick que afirma se existe produção ou destruição da espécie (por uma reação química), a esta equação deve adicionar-se um termo de fonte no segundo membro, logo tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \left(D \frac{dn}{dx} \right) = \frac{dn}{dt} \quad (7)$$

Assim, a equação diferencial que descreve a amônia fluindo entre as placas do capacitor considerando uma direção x (unidimensional) será:

$$\frac{1}{D} \frac{dn(x,t)}{dx} = \frac{dn(x,t)}{dx^2} \quad (8)$$

e a solução é dada por:

$$n(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau}\right)} \quad (9)$$

Pode-se assim, inferir que no modelo do sensor SCPN, K será dado por:

$$K1 \approx n(x,t) \quad \text{ou} \quad K \approx f(n(x,t)) \quad (10)$$

ou seja, a constante dielétrica é função do número de partículas n(x,t) de amônia que atravessa o eixo x da placa na unidade de tempo, assim, $K = \beta n(x,t)$ onde β uma constante de proporcionalidade, logo:

$$K = \frac{\beta M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)} \quad (11)$$

e

$$C1 = C3 = \frac{A\epsilon_o \beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}}{2d\sqrt{\pi Dt}} \quad (12)$$

logo na presença de amônia a capacitância total será dada por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Ct} &= \frac{2}{C1} + \frac{1}{C2} \rightarrow \frac{1}{Ct} = \frac{4d\sqrt{\pi Dt}}{A\epsilon_o \beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}} + \frac{d}{1,47A\epsilon_o} \frac{d}{1,47\epsilon_{oA}} \rightarrow \\ \frac{1}{Ct} &= \frac{1,47*4*d'\sqrt{\pi Dt} + d\beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}}{\beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau}\right)} 1,47\epsilon_{oA}} \rightarrow \frac{1}{Ct} = \frac{1,47*4*d'\sqrt{\pi Dt} + d\beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}}{\beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)} 1,47A\epsilon_o} \\ &\rightarrow Ct = \frac{\beta M 1,47*\epsilon_{oA} e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}}{1,47*4*d'\sqrt{\pi Dt} + d\beta M e^{\exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}} \quad (13) \end{aligned}$$

Fazendo $\beta * M * 1,47 * \epsilon_o * A = \epsilon_1$; $1,47 * 4 * \sqrt{\pi D t} = \epsilon_2$ e $\beta M = \epsilon_3$ tem-se:

$$Ct = \frac{\epsilon_1 \exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)}{d'\epsilon_2 + d\epsilon_3 \exp\left(\frac{-x^2}{4D\tau} + \Phi\right)} \quad (14)$$

Para este modelo, a capacitância varia entre as placas em função do tempo dependendo fortemente da difusão da amônia, conforme o gráfico da Figura 18.

Figura 18 – Gráfico do modelo proposto da equação (14) onde $Z_1 > Z_2 > Z_3$.

4.2 Instrumentação eletrônica

O sistema eletrônico utilizado para condicionamento de sinal, conversão A/D e amplificação do sinal do sensor desenvolvido foi o CI *cLite* SSC, da empresa ZMD International, Inc., localizada nos E.U.A, 2804 Banyan Blvd Circle NW, Boca Raton, FL 33431, Office-561-893-9093 (www.zmdi.com), que forneceu o equipamento de apoio ao desenvolvimento do projeto.

A escolha por esse sistema se deveu principalmente, por se tratar de uma tecnologia compacta e disponível no mercado. O equipamento foi utilizado seguindo os parâmetros e orientações fornecidos pela ZMD International.

O sistema consiste em um módulo designado por *cLite* SSC (Figura 19) e é composto por:

- 1.2.1 Placa de Comunicação SSC V3.3 com cabo *USB*.
- 1.2.2 Placa de Teste SSC V1.0
- 1.2.3 DVD-ROM incluindo o Software V2.10 do módulo *cLite* SSC.
- 1.2.4 Informação básica do sistema *cLite* SSC.

Figura 19 - *cLite* SSC ZSC31210. Fonte: ZMD International, Inc. (2010).

O módulo *cLite* SSC contém o *software* e o *hardware* necessários para a comunicação e calibração do CI *cLite* condicionador de sinal. Um computador com o sistema operacional windows foi utilizado para se

comunicar com o módulo *cLite* SSC através da placa de comunicação SSC V3.3, com uma conexão *USB*. O sistema é suprido de energia através da conexão *USB*, corrente máxima é de 40mA.

Todas as funções da placa funcionam com tensões elétricas inferiores a 1.8V. O potenciômetro regula a tensão de alimentação em uma faixa de 1,8 a 5.5V. A placa tem um *LED* verde identificada *V. Supply*, que acende quando a placa estiver alimentada.

O programa funciona em plataforma Windows ® 2000/XP/Vista/ ou 7 para o que é necessário instalar um *driver USB*. A placa de teste SSC pode se conectar a qualquer sensor capacitivo externo ou fornecer dados para simular a entrada de um sensor capacitivo interno conforme figura 20. O driver fornecido pela ZMDI serve para implementar no computador uma porta serial virtual RS232. O nome da porta comumente atribuído é COM3 ou COM4, porém pode ser alterado através do sistema operacional nas configurações de hardware.

Figura 20 - Visão geral da placa de teste SSC. Fonte: ZMD International, Inc. (2010).

A placa de teste SSC possui um soquete TSSOP-14 para inserir o IC *cLite* (Figura 20). Há um soquete adicional de 10 pinos para conexão com uma placa remota com um soquete CDIP-16.

4.2.5 Placa de comunicação ssc v3.3 com cabo usb

O principal objetivo da placa de teste SSC é a comunicação entre o PC e o CI *cLite*. O PC envia comandos e dados através da porta *USB* / placa de comunicação *SSC* (porta virtual *COM*). O microcontrolador da placa de comunicação *SSC* interpreta estes comandos e passa-os para o CI *cLite* no formato padrão *I²C* (K1 Pin 11 / *SCL*, Pin 13 / *SDA*).

O microcontrolador também irá encaminhar quaisquer bytes de dados da saída do CI *cLite* para o PC, através da conexão *USB*. Esses dados podem ser provenientes de sensores e/ou leituras de temperatura a serem exibidos pelo *software* do PC, Linhas de leituras *ADC* utilizadas durante a calibração, ou bytes de conteúdo da *EEPROM*.

A placa possui um botão de reset que permite reinicializar as conexões com o computador e recetar o microcontrolador

4.3 Aparato experimental para calibração do sensor de amônia SCPN

Para aprimorar o dispositivo SCPN, foram efetuados diversos ensaios no Laboratório de Biotecnologia Ambiental, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos Campus de Pirassununga da USP.

Estes ensaios permitiram avaliar se, a tecnologia em questão, seria viável ou não independentemente da faixa de limite de exposição.

Uma visão geral esquemática do aparato experimental pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 – Esquema do aparato experimental. Legenda: (1)

Microcomputador, Notebook, Datalogger ou Palmtop com Sistema Operacional Windows or Linux; (2) USB 2.0; (3) Módulo cLite SSC; (4) Ponte LCR MXB-821; (5) Sensor de NH_3 ; (6) lâmina d'água (500 mL) + NaOH; (7) Válvulas; (8) Proveta contendo H_2SO_4 (pH < 2,0); (9) Cilindro de NH_3 ; (10) Cilindro de N_2

O sistema para a medida da variação da capacitância foi composto por um laptop de marca HP-Pavilion dv6500, conectado a um circuito eletrônico condicionador de sinal designado por cLite SSC da ZMD International, Inc., um analisador de impedância comercialmente disponível,

provido de um circuito em Ponte LCR- MXB-821, com frequência fixada em 1KHz, tensão de 100 mV, ambos para coleta de dados Figura 22.

O aparato experimental para calibração do sensor de amônia foi constituído de um recipiente de 21,2 L, no qual o sensor foi acoplado. Neste recipiente foram adicionados 500 mL de água e duas pedras de hidróxido de sódio-NaOH de modo a garantir uma umidade relativa mínima de 50% dentro do recipiente a temperatura ambiente variando de 23,5 °C a 30 °C (*grau Celsius*), e uma mínima absorção de amônia pela lâmina de líquido Figura 22.

Figura 22 – Notebook HP, Ponte LCR MXB-821, circuito eletrônico cLite SSC e o recipiente onde o sensor foi acoplado.

Foi ainda utilizado um cilindro contendo gás amônia (NH_3) com 99,99% de pureza, por medida de segurança a válvula de saída do cilindro, foi conectada a uma proveta de 2 L (Figura 23) contendo uma solução de ácido sulfúrico- H_2SO_4 (pH <2,0), para que absorvesse parcialmente a amônia. A coluna de líquido na proveta continha 40,6 cm.

Figura 23 – Cilindro contendo amônia ligado a proveta com $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

A montagem experimental também contou com um cilindro de nitrogênio gasoso (N_2), conforme Figura 24, utilizado na purga do sistema, garantindo que a concentração de amônia no recipiente estivesse próximo a zero no início de cada procedimento de determinação de concentração de amônia.

Figura 24 – Cilindro de nitrogênio gasoso (N_2).

O procedimento de purga do sistema foi executado por meio da injeção de nitrogênio (N_2) por uma das entradas do recipiente durante 5 minutos, Figura 25. Nesse procedimento, a válvula de saída foi aberta de modo a propiciar a saída do ar.

Figura 25 – Recipiente sendo pulgado por nitrogênio - N_2

Foram realizados teste de estanqueidade submetendo o recipiente a pressões superiores a 1 bar, para verificar a existência de algum vazamento. No referido teste, não foi verificado qualquer tipo de vazamento.

Para o procedimento da calibração do sensor, primeiramente a válvula de entrada do recipiente era aberta, conectava-se a mangueira de nitrogênio, abria-se a válvula do cilindro de nitrogênio e fazia-se passar o gás por 5 minutos. Depois, fechava-se as válvulas de entrada e saída do recipiente, para garantir que todo recipiente estivesse preenchido com nitrogênio.

As alíquotas de amônia coletadas com uma seringa são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Volumes amostrados de NH_3 empregados na calibração do sensor.

NH_3	
Concentração (ppm)	Alíquota (ml)
1	2,1E-02
5	1,1E-01
10	2,1E-01
15	3,2E-01
20	4,2E-01
25	5,3E-01
30	6,4E-01
35	7,4E-01
40	8,5E-01

Fonte: Adaptado na Dissertação (Regaço, 2006).

Em seguida introduziu-se um volume específico de amônia por meio de uma seringa previamente calibrada, injetando-se o volume através da mangueira de silicone. A partir do final da injeção, foi iniciada a medição da capacitância em relação ao tempo, o que teve a duração de 30 minutos para cada concentração.

Ao final de 30 minutos, as válvulas foram abertas e injetava-se novamente nitrogênio para se efetuar a purga do sistema, até que o valor de referência da capacitância, correspondente, de valor de 0 ppm, fosse alcançado. Após isso, iniciou-se o mesmo processo acima referido para uma outra concentração de amônia, na qual, as amostragens foram trabalhadas em ordem crescente.

5 Resultados e Discussão

5.1 Avaliação da resposta do sensor polimérico interdigitado

A resposta do sensor SPI em função da concentração está mostrada na Figura 26, para uma resposta ao longo do tempo de 2 minutos e na Figura 27 considerando uma resposta ao longo do tempo de 30 minutos. Esta variação de amostragem no período de tempo de 2 e 30 minutos, foi para certificar-se da melhor faixa de coleta dos resultados em função do tempo de estabilidade do sensor. Nota-se pelas figuras que a resposta capacitiva do sensor não é uma função bijetora das concentrações nas faixas estudadas. Além disso, observou-se que o SPI não possui reversibilidade espontânea o que é esperado neste tipo de polímero (WU et al., 2000; PRASAD et al., 2005; SINGH et al., 2008).

Esses dados foram avaliados de acordo com a tabela da página anterior.

Figura 26 – Variação da capacitância do SPI em função da concentração de NH₃, no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).

Figura 27 - Variação da capacitância do SPI em função da concentração de NH_3 , no tempo específico de 30 minutos (dados coletados em triplicata).

Como pode-se observar nas Figuras 26 e 27, a resposta capacitiva do dispositivo não permite caracterizá-lo como um sensor capaz de quantificar concentrações de amônia.

Dessa forma, foi necessário o aprimoramento do dispositivo sensor que terminou na alteração da sua geometria física, dando origem aos sensores capacitivos utilizando duas placas de material polimérico interdigitado e não interdigitado.

5.2 Avaliação da resposta do sensor capacitivo polimérico interdigitado

A resposta do SCPI em função da concentração é mostrada na Figura 28.

Nesta figura, é possível observar que o referido dispositivo detecta o aumento da concentração de amônia. Desta forma, a resposta capacitiva do dispositivo permite caracterizá-lo como um sensor capaz de quantificar as concentrações de amônia estudadas.

Ao mesmo tempo, também é possível notar a recuperação da resposta elétrica do sensor à medida que a concentração de amônia diminui.

Figura 28 - Variação da capacitância na subida e descida do SCPI em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).

Apesar de que, a reversibilidade do SCPI foi obtida em função da nova geometria utilizado no sensor, ainda podia-se perceber algumas anomalias na resposta do sensor.

Pode notar-se que o sensor, detetava as concentrações de amônia no sentido decrescente ou seja, quanto menor fosse a concentração de amônia maior era a capacitância e quanto maior fosse a concentração menor a capacitância, fenómeno este, que deveria ser o inverso.

Por outro lado, notou-se também que, a reversibilidade do sensor não era proporcional a ausência das concentrações de amônia, fato que culminou no desenvolvimento e modelagem do sensor capacitivo não interdigitado completamente recoberto de material polimérico.

5.3 Avaliação da resposta do sensor capacitivo polimérico não interdigitado (SCPN)

A resposta da variação da capacitância do sensor SCPN em função do tempo na concentração de 5 ppm de amônia é mostrada na Figura 29. Nesta figura a barra de erro corresponde a um desvio padrão de 1% e relativo à média de 30 repetições para cada ponto. Este pequeno desvio padrão da média demonstra que o SCPN possui uma precisão de 99% na concentração de 5ppm com uma repetibilidade temporal aceitável.

Figura 29 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração única de 5 ppm no tempo específico de 2 minutos (média de 30 coletas).

O comportamento do sensor para todas outras concentrações estudadas neste trabalho é mostrado na Figura 30. O comportamento

exponencial da capacitância ao longo do tempo sugere que o processo de difusão da amônia influencia em sua resposta conforme mostrado na equação (14).

A partir dos resultados mostrados nesta figura, nota-se que o sensor responde linearmente com a variação da temperatura em tempo diferente de exposição conforme resultados mostrados nas Figuras 30, 31, 32 e 33.

Nota-se também que a barra de erro manteve-se constante nas outras concentrações o que demonstra que o sensor possui linearidade, precisão e estabilidade nas faixas de tempo e nas concentrações utilizadas. O sensor teve, para todas as concentrações, um comportamento próximo de um sensor com dinâmica de primeira ordem.

Figura 30 - Variação da capacitância do SCPN em função das várias concentrações de NH_3 , no período de tempo de 1 a 30 minutos (dados coletados em triplicata).

Figura 31 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 10 minutos (dados coletados em triplicata).

Figura 32 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 20 minutos (dados coletados em triplicata).

Figura 33 - Variação da capacitância do SCPN em função da concentração de NH_3 no tempo específico de 30 minutos (dados coletados em triplicata).

A resposta capacitiva do SCPN, em função do acréscimo e decréscimo da concentração de amônia é mostrado na figura 34, onde é possível observa-se que o referido dispositivo deteta o aumento e a diminuição da concentração de amônia espontaneamente.

Apesar da flutuação em torno da média de 12.6 da capacitância inicial no decréscimo (para o tempo de coleta de 2 minutos), teste estatístico (one-sample T hipótese nula igualdade da média) mostra que ao nível de significância de 0.05% não existe diferença entre os pontos coletados no decréscimo, o que pode ser visualizado também pelas barras de erro.

Desta forma, a resposta capacitiva do dispositivo permite caracteriza-lo como um sensor capaz de quantificar concentrações de amônia na faixa estudada.

Figura 34 - Variação da capacitância do SCPN no acrescimo e no decréscimo da do SCPI em função da concentração de NH₃ no tempo específico de 2 minutos (dados coletados em triplicata).

A resposta capacitiva do SCPN, em função do decréscimo das várias concentrações de amônia é mostrada na Figura 35.

Figura 35 - Recuperação do SCPN a várias concentrações de amônia em função do tempo

Nota-se que o comportamento exponencial esperado pelo modelo de difusão é observado, neste caso a efusão da amônia.

O sensor teve um tempo de recuperação na média de 5 minutos considerando a variação do erro, com uma dinâmica no tempo de resposta de 0,6 minutos a 1,7 minutos, faixa de valor obtido para τ_1 (constante de tempo de primeira ordem) conforme esperado para o modelo de efusão de gases, como afirma a lei de Graham que, as velocidades de efusão dos gases são inversamente proporcionais às raízes quadradas de sua densidade.

A recuperação das concentrações de 1 e 5 ppm foi muito rápida no período de tempo de dois minutos. Na representação gráfica foi obtido somente 3 pontos, como pode ser observado nas Figuras 36 e 37.

A reversibilidade espontânea ocorre porque não existe fluxo de corrente elétrica na placa polimérica, somente, havendo um campo elétrico entre as placas poliméricas impossibilitando assim, a absorção das partículas de amônia e consequentemente a deterioração do filme.

Figura 36 - Recuperação do SCPN submetido a uma concentração de 1 ppm de amônia em função do tempo

Figura 37 - Recuperação do SCPN submetido a uma concentração de 5 ppm de amônia em função do tempo

Ainda pode-se observar a comparação entre a subida e descida da mesma concentração, onde existe uma boa relação linear de ambas as variáveis em função do tempo.

O comportamento do sensor na concentração de 30 ppm é mostrado na Figura 38. Nota-se nesta figura o comportamento de difusão e efusão da amônia.

Figura 38 – Variação da capacitância no acréscimo e no decréscimo da do SCPN em função do tempo na concentração de 30 ppm (dados coletados em triplicata).

Os resultados da Figura 38 permite afirmar que o modelo de difusão explica satisfatoriamente o comportamento do sensor. No entanto, sabe-se que outros fenômenos devem ser considerados. Por exemplo, como o sensor é capacitivo não existirá um fluxo de corrente nas placas capacitivas e este fenômeno pode auxiliar na reversibilidade da capacitância visto que a ausência da corrente diminuirá os efeitos eletroquímicos nas placas poliméricas que foram observados no sensor SPI.

5.5 Aplicabilidade zootécnica do sensor

Conforme observado na Figura 38, o sensor capacitivo ora desenvolvido apresenta uma boa resposta temporal nas concentrações encontradas normalmente nos ambientes de produção zootécnica. A linearidade do sensor é mostrada nas Figuras 30,31,32 e 33 e sua

reversibilidade nas Figuras 35,36,37 e 38. Todas estas características foram obtidas nas faixas de concentrações de amônia estudadas e em temperatura ambiente.

Além disso, o resultado da construção do sensor apresentou baixo custo operacional e baixo consumo de energia elétrica.

A determinação da amônia no ambiente de produção animal varia em horas (MIRAGLIOTTA, 2000), o dispositivo em causa teve uma boa resposta à variação da concentração da amônia em minutos, indicando que tem uma resposta temporal adequada para aplicação zootécnica.

A curva de calibração obtida nas faixas das concentrações estudadas é mostrada na Figura 39.

Figura 39 – Curva de calibração

Nota-se pela Figura 39, que a curva de calibração do sensor é linear em função das concentrações estudadas com um coeficiente de correlação de 0,9893. Este fato juntamente com os resultados na Figura 29, que mostra a repetibilidade do sensor, pode-se afirmar que o mesmo possui resolução e precisão na faixa de amônia de interesse zootécnico.

6 Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que, nas faixas de concentrações de amônia de interesse zootécnico estudadas, é possível usar um dispositivo polimérico, como o SCPN.

Testes feitos com várias concentrações de amostras permitem concluir haver condições satisfatórias para a aplicação do referido dispositivo como sensor de amônia, sendo assim, a amônia produzida em ambiente de produção animal pode ser monitorada e por conseguinte controlada por um sistema que use como sensor um capacitor de placas poliméricas paralelas.

O modelo de difusão da amônia explica qualitativamente seu comportamento experimental dentro das faixas de concentrações estudadas além disso, o SCPN tem uma boa reversibilidade espontânea, funciona a temperatura e umidade relativa ambiente.

Por não apresentar resultados similares aos relatados na literatura pesquisada, conclui-se que o dispositivo aqui desenvolvido é único e pioneiro no que se refere aos sensores capacitivos poliméricas de placas paralelas não interdigitadas.

Referências

- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v.29, p. 699-766, 2004.
- AKMAL, N.; USHMANI, A.M. Polymers in sensors-theory and practice. **ACS Symposium Series**, v. 690, p. 11, 1997.
- ALESSIO, P. et al. Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming layer-by-layer films: growth mechanism, molecular architecture and application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.12, p. 3972-3983, 2010.
- AMARAL, M.F.P. **Avaliação de sistema para monitoramento de gás amônia em galpões avícolas com ventilação negativa**. 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.
- AMPUERO, S.; BOSSET, J.O. The electronic nose applied to dairy products: a review, **Sensors and Actuators B**, v. 94. P. 1-12, 2003.
- AN, K. H. et al. Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube polypyrrole nanocomposites. **Advanced Materials**, v.16, p.1005-1009, 2004.
- ARCARO JUNIOR, I. et al. Teores plasmáticos de hormônios, produção e composição do leite em sala de espera climatizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.7 n.2, p.350-354, 2003.
- ARCE, A.I.C. **Redes de sensores sem fio na coleta de dados fisiológicos de bovinos para aplicações na zootecnia de precisão**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.
- AYAD, M.M.; SALAHUDDIN, N.; SHENASHIN, M.A. The optimum HCl concentration for the in-situ polyaniline filmformation. **Synthetic Metals**, v. 142, p. 101-106, 2004.

BALOGUN, Y.A. **Enhanced Percolative Properties from Controlled Filler Dispersion in Conducting Polymer Composites**. 2009. 278 f. (Ph.D.) Thesis – College of Engineering of University of Cincinnati, Nigeria, 2009.

BANDEIRA FILHO, J.J. **Sistema de interconexão de equipamentos eletro/eletrônico para zootecnia de precisão**. 2003. 92 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.

BELGHACHI, A. COLLINS, R.A. The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors. **Journal of Applied Physics**, v.23, p. 223-227, 1990.

BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L. **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos**. Editora Prentice Hall do Brasil-5ª. Edição, p. 3-9, 1994.

BRATTAIN, W. H.; BARDEEN, J. Semi-Conducting Materials. **Bell System Technical Journal**, v.32, p.1, 1953.

BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid **Berichte der Deutsche Chemische Gesellschaft**, v.40, p. 2709, 1907.

BREHMEA, U. et al. ALT pedometer—New sensor-aided measurement system for improvement in oestrus detection. **Computers and Electronics in Agriculture** 62, p. 73–80, 2008.

BROGIOLI, D. and VAILATI, A. Diffusive mass transfer by nonequilibrium fluctuations: Fick's law revisited. **Physical Review E**, v. 63, 012105/1-4 2001.

CAI, X. et al. Density Functional Theory Study on the Semiconducting Properties of Metal Phthalocyanine Compounds: Effect of Axially Coordinated Ligand. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 2500–2506, 2009.

CAMACHO, E.F.; BORDONS, C. Model Predictive Control. **Springer-Verlag**, Berlin, 1999.

CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**, v.48, p. 91-97, 1992.

CARQUIGNY, S. et al. Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films. **Talanta**, v. 78, p. 199–206, 2009.

CHABUKSWAR, V.V.; PETHKAR, S.; ATHAWALE, A.A. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 77, p. 657–663, 2001.

CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098, 1977.

CHOI, T.; MILSTER, T.D. Change in data marks and groove structures of compact recordable disks in response to a high power laser beam. **Optical Engineering**, v. 45, 064302, 2006.

CHRISTIE, S. et al. Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline, **Sensors and Actuators B**, v.90, p.163–169, 2003.

CLARKE, D.W. Application of generalized predictive control to industrial processes. **IEEE Control System Magazine**, v.8, 49–55, 1988.

CLIFFORD, P. K.; TUMA, D. T. Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response, **Sensors and Actuators**, v. 3, p. 233–254, 1983.

COOK, D. J.; YOUNGBLOOD, M. Smart Homes, **Continental Automated Building Association**: Information Series (IS2004-51), 2004.

COSTA, E.J.X. **Estudo da atividade elétrica cerebral em humanos e bovinos usando processamento digital de sinais e instrumentação eletrônica**. 2005. 112 f. Tese (Professor Livre Docente) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2005.

CURTIS, S.E. Environmental management in animal agriculture. Ames, **The Iowa State University Press**. P. 410, 1983.

DARR, M.; EPPERSON, W. Embedded sensor technology for real time determination of animal lying time. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 66, p. 106–111, 2009.

DEBARNOT, D.N.; EPAILLARD, F.P. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensor. **Analytica Chimica Acta**, v.475, p. 1-15, 2003.

DE BONI, L. et al. Resonant nonlinear absorption in Zn-phthalocyanines **Journal of Physical Chemistry A**, v.112, p. 6803–6807, 2008.

DECHER, G. et al. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, **Science**, v. 277 p. 1232-1237, 1997.

DE MATTOS, J. M. **Avaliação das instalações em aviários de postura conforme aspectos de conforto térmico na região de bastos**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Agrônômicas Campus de Botucatu-SP, 2007.

DE SOUSA LUZ, R. A. et al. Supramolecular architectures in layer-by-layer films of single-walled carbon nanotubes, chitosan and cobalt (II) phthalocyanine. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1072– 1077, 2011.

DHAWAN, S.K. et al. Application of conducting polyaniline as conducting sensor material for ammonia. **Sensor and Actuators B**, v.40, p. 99-103, 1997.

DI NATALE, C.; DAVIDE, F.; D’AMICO, A. Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances, **Sensors and Actuators B**, v. 23, p. 111–118, 1999.

DOS SANTOS, F.C.M. **Estudo da polianilina e da polianilina-melamina como revestimento anticorrosivo para armaduras do concreto armado.** 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DÜSCO, Cs. et al. Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation, **Sensors and Actuators A**, v. 60, p. 235–239, 1997.

ECIM-DJURIC, O.; TOPISIROVIC, G. Energy efficiency optimization of combined ventilation systems in livestock buildings, **Energy and Buildings**, v. 42, p. 1165–1171, 2010.

EREN, H. **Wireless sensors and instruments.** Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.

FAASSEN, E. van.; KERP, H. Explanation of the oxygen sensitivity of thin films phthalocyanine gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 88, p. 329–333, 2003.

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v.11, p. 13–17, 2000.

FLOYD, T. L.; **Electronics Fundamentals: Circuits, Devices and Applications**, Pearson Prentice Hall- *Seventh Edition*, 2007 (ISBN: 0-13-219709-X).

FRANCISCO, R.H.P. Polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Ciências**, v.4, p. 1-3, 2002.

GATES, R.S.; XIN, H.; WHEELER, E. Ammonia losses evaluations and solutions for poultry systems. **National Poultry Waste Management Symposium**, Birmingham AL 28-30 October 2002 Pennsylvania State University, University Park, PA 6802, 2002.

GERALD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B.D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, v.17, p. 346–355, 2002.

GHAUCH, A. et al. Quantative measurements of ammonium, hydrogen phosphate and Cu (II) by diffuse reflectance spectroscopy, **Talanta**, v. 48, p. 385–392, 1999.

GIROTTTO, E.M., DE PAOLI, M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n.2, p. 358-368, 1999.

HARSÁNYI, G. Polymer films in Sensor applications: a review of present uses and future possibilities. **Sensor Review**, v.20, n.2, p. 98.99, 103.104, 2000.

HAYES, E.T.; CURRAN, T.P.; DODD, V.A. Odour and ammonia emissions from intensive pig units in Ireland, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 940–948, 2006.

HEEGER, A.J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v.125, p. 23-42, 2001.

HEIDUSCHKA, P. Regeneration of an electropolymerised polypyrrole layer for the amperometric detection of ammonia. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 12 (12), p. 1227–1231, 1997.

HELENO, C.M.N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HOROWITZ, G. et al. Theory of the organic field-effect transistor. **Synthetic Metals**, v.101, p. 401-404, 1999.

HUEBNER, H.P.; DROST, S. Tin oxide gas sensors: an analytical comparison of gas-sensitive and non-gas-sensitive thin films, **Sensors and Actuators B**, v. 4, p. 463–466, 1991.

HUGHES, M. et al. Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. **Chemistry of Materials**. v.14, p.1610-1613, 2002.

HUGHES, R.C.; SCHUBERT, W.K. Permeable protective coating for a single-chip hydrogen sensor. **Journal of Applied Physics**, v.71, p. 542–544, 1992.

IMAWAN, C. et al. Gas-sensing characteristics of modifies MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensors, **Sensors and Actuators B**, v. 64, p. 193–197, 2000.

JERGER, A. et al. New applications of tin oxide gas sensors. II: Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakage, **Sensors and Actuators B**, v. 81, p. 301–307, 2002.

JIANG, D.P. et al. Interaction between copper tetra-4(2,4-ditertamylphenoxy) phthalocyanine langmuir-blodgett films as a gas-sensetive sensor and NH₃. **Thin Solid Films**, v.199, p.173-179, 1991.

JIN, Z.; SU, Y.; DUAN, Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor, **Sensors and Actuators B**, v. 72, p. 75–79, 2001.

JOSHI, A.; GANGALA, S.A.; GUPTAB, S.K. Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature, **Sensors and Actuators B**, doi:10.1016/j.snb.2011.03.009, (2011).

KINLEN, P.J. et al. Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically polyaniline. **Macromolecules**, v.31, p. 1735, 1998.

KE, M. R.; HUANG, J. D.; WENG, S. M. Comparison between non-peripherally and peripherally tetra-substituted zinc (II) phthalocyanines as photosensitizers: Synthesis, spectroscopic, photochemical and photobiological properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 201, p. 23–31, 29, 2009

LÄHDESMÄKI, I.; Lewenstam, A.; Ivaska, A. A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. **Talanta**, v. 43, p. 125–134, 1996.

LÄHDESMÄKI, I. et al. Interference in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. **Talanta**, v.52, p. 269–275, 2000.

LAUREYN, W. Enabling technologies of biosensors and opportunities for the on-line monitoring of biological species. In: **Proceedings...** of the Book of Abstracts of the Third International Workshop on Smart Sensors in Livestock Monitoring, Leuven, Belgium, September 10–11, p. 11, 2004.

LEE, Y-S. et al. Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film, **Sensors and Actuators B**, v. 93, p. 148–152, 2003.

LETHEBY, H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolpsis of Sulyhate of Aniline, **Journal of American Chemical Society**, v.15, 161–163, 1862.

LINSTEAD, R. P.; Lowe, A. R. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. **Journal of the Chemical Society**, p.1016–1031, 1934.

LOWE, J. et al. A novel telemetric logging system for recording physiological signals in unrestrained animals. **Computer and Electronic in Agriculture**. v. 57, p.74–79, 2007.

LOWINSOHN. D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v.29, n.6, 2006.

LUNDSTRÖM, I. et al. From hydrogen sensors to olfactory images–twenty years with catalytic field-effect devices, **Sensors and Actuators B**, v. 13–14, p. 16–23, 1993.

LUNDSTRÖM, I. et al. Catalytic metals and field-effect devices – a useful combination, **Sensors and Actuators B**, v. 1 (1–6), p. 15–20, 1990.

LÜTT, M.; FITZSIMMONS, M. R. X-ray reflectivity study of self-assembled thin films of macrocycles and macromolecules. **Journal of Physics Chemistry B**, v.102 (2), p. 400–405, 1998.

MACDIARMID A.G (Nobel Lecture): A novel role for organic polymer, **Synthetic metals**, Rev. Mod. Phys. V. 73, p. 701–712, 2001.

MACDIARMIDT, A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v.125, p. 11-22, 2002.

MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v.19, n.4, p. 388-397, 1996.

MAYO, N. et al. Electrochemical response to H₂, O₂, CO₂ and NH₃ of a solidstate cell based on a cation- or anion-exchange membrane serving as a polymer electrolyte, **Analytica Chimica Acta**, v. 310, p. (1) 139-144, 1995.

MCGHEE, J.; HENDERSON, I. A.; SYDENHAM, P.H.; Sensor science-essentials for instrumentation and measurement technology, **Measurement**, v.25, p. 89-113, 1999.

MEDEIROS, E.S.; PATERNO, L.G.; Mattoso, L.H.C. Sensing Applications of Conjugated Polymers. In: C. A Grimes; E.C. Dickey; M. V. Pishko. **(Org.). Encyclopedia of sensors**. : ASP, v. 9, p. 75-110, 2006.

MIRAGLIOTTA, M.Y. **Avaliação dos níveis de amônia em dois sistemas de produção de frangos de corte com ventilação e densidade diferenciados**. 2000. 122 f. Dissertação (Mestrado em Construções Rurais e Ambiente) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, 2000.

MIRAGLIOTTA, M.Y. et al. Avaliação das condições do ambiente interno na produção comercial de frangos de corte em alta densidade. In: Poluentes aéreos e ruídos em instalações para produção de animais. 10 de Setembro de 2002-Campinas, **Anais...**p.3-15 São Paulo, Brasil, 2002.

MITCHELL, K.D. et al. The effects of blindfolding on behaviour and heart rate in beef cattle during restraint. **Applied Animal Behaviour Science**. 3-4, 233-245, 2004.

MIZSEI, J. How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? **Sensors and Actuators B**, v. 23, p. 173-176, 1995.

MORRISON, S. R. Surface barriers and surface conductance. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p.860, 1953.

MORTIMER, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v.27, p. 2–18; 2006.

MOSELEY, P.T. Solid state gas sensors, **Measurement Science Technology**, v. 8, p. 223–237, 1997.

MOUNT, G.H. et al. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet, **Atmospheric Environment**, v. 36 (11), p. 1799–1810, 2002.

NÄAS, I. A. “Applications of mechatronics to animal productions”, Clube de Bologna, **ASAE International Meeting**, Chicago, 1-15, 2002.

NÄAS, I. A. et al. Ambiência aérea em alojamento de frangos de corte: Poeira e gases. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v.27, n.2, p.326-335, maio/ago. 2007.

NALWA, H.S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. Ed. John Wiley & Sons, v.2, p. 506-509, 545-549, 1997.

NORDEN B.; KRUTMEIJER E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>. Acesso em 22 Out. 2011.

NORTHROP, R. B.; **Introduction to Instrumentation and Measurements**, CRC Taylor & Francis- Second Edition, 2005 (ISBN: 0-8493-3773-9).

OKSA, P. et al. Kilavi platform for wireless building automation. **Energy and Buildings**, v.40, p. 1721–1730, 2008.

OLIVEIRA, M.C.de. et al., Dry matter content, pH and volatilized ammonia from poultry litter treated or not with different additives. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.32, n.4, p. 951-954, 2003.

PALMQVIST, E. et al. DC-resistometric urea sensitivity device utilizing a conducting polymer film for the gas-phase detection of ammonia, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 10, p. 283–287, 1995.

PARK, J.; MACKAY, S.; **Practical Data Acquisition for Instrumentation and Control Systems**, Elsevier, 2003 (ISBN: 0750657960).

PATERNIO, L.G.; MATTOSO, L. H. C.; De OLIVEIRA JR., O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações, **Química Nova**, v.24, n. 2, p.228-235, 2001.

PEETERS, R. et al. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. **Applied Physics B**, v. 71, p. 231-236, 2000.

PELTEKIS, N. et al. **Journal of American Chemical Society**, v.130, p. 13008-13012, 2008.

PENG, H.; SOELLER, C.; TRAVAS-SEJIDIC, J. Novel conducting polymers for DNA sensing. **Macromolecules**, v.40, p. 909-914, 2007.

PEREIRA, L.A.M. **Robô autômato para monitoramento de rebanho e medição da forragem do pasto**. 2009. 100 f. dissertação de Mestrado - faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2009.

PINHO, M.S. et al. Compósitos condutores de policloropreno. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigo/artigo10077/>>. Acesso em: 19 Set. 2010.

PRASAD, G.K. et al. Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline, **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 626-631, 2005.

QUINTÁNS, C. e tal. A virtual instrumentation lab base on a reconfigurable coprocessor. In: **Proceedings...** of the 21st IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, v.2, p. 980-985, Italy, 2004.

QUINTÁNS, C.; MOURE, M.J.; VALDÉS, M.D. A new attenuation circuit for voltage signal conditioning in electronic measurement instrumentation. **Measurement**, v.39, 393-406, 2006.

REGAÇO, M.P. **Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frangos de corte**. 2006. 72 f. Dissertação (Mestrado e Engenharia)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. et al. Electronic tongue based on voltammetric electrodes modified with materials showing complementary electroactive properties. **Applications Microchimica Acta**, v.163, p. 23–31, 2008.

RUSCHAU, G.R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R.E. Resistivities of conductive composites, **Journal of Applied Physics**, v.72(3), p. 953-959, 1992.

SAERLE, P.L. The Berthelot or indolphenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen—a review, **Analyst**, v.109. p. 549–568, 1984.

SANTOS, J.C.B. et al. Influence of polyaniline and phthalocyanine hole-transport layers on the electrical performance of light-emitting diodes using MEH-PPV as emissive material. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3184–3188, 2008.

SANTOS, L.F et al 2008. Observation of persistent photoconductivity in vanadyl phthalocyanine. **Journal of Physics D**, v. 41, 2008, 125107 [doi:10.1088/0022-3727/41/12/125107](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/125107)

SARAIVA, D.B. **Materiais elétricos**. Editora Guanabara Dois, p. 20-27, 1983.

SBERVEGLIERI, G. Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors, **Sensors and Actuators B**, v. 23, p. 103–109, 1995.

ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 2147–2157, 2008.

SEVEGNANI, K. B. et al. Zootecnia de precisão: análise de imagens no estudo do comportamento de frangos de corte em estresse térmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.1, p.115-119, 2005.

SHIMIZU, Y.; HYODO, T.; EGASHIRA, M. H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ thin films equipped with Pd electrode. **Sensor and Actuators B**, v.121, p. 219–230, 2007.

SILVA, A. C. S. et al. A wireless floating base sensor network for physiological responses of livestock. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 49, p. 246–254, 2005.

SILVA, A.C.S. **Caracterização de sinais elétricos cerebrais de bovinos usando técnicas avançadas de processamento digital de sinais**. 2009. 78 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2009.

SINGH, V. et al. Synthesis and characterization of polyaniline–carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor, **Sensors and Actuators B**, v.132, p.99–106, 2008.

SNOW, A.W.; Barger, W.L. in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), **Phthalocyanines: Properties and Applications**, v. 1, p. 341, VCH Publishers, New York, 1993.

SOETERBOEK, A.R.M. **Predictive Control. A Unified Approach**. Prentice Hall, New York, 1992.

SOLZBACHER, F. et al. A highly stable SiC based microhotplate NO₂ sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 78, p. 216–220, 2001.

SPETZ, A. ARMGATH, M. LUNDSTRÖM, I. Hydrogen and ammonia response of metal-silicon dioxide-silicon structures with thin platinum gates, **Journal of Applied Physics**, v. 64, p. 1274–1283, 1988.

SPIRES, J.B. et al. The effect of the oxidation state of a terthiophene-conducting polymer and of the presence of a redox probe a redox probe on its gene-sensing properties, **Biosensors and Bioelectronics**, v.24, p.928–933, 2008.

SRIVASTAVA, S. et al. Study of chemiresistor type CNT doped polyaniline gas sensor. **Synthetic Metals**, v.160, p. 529–534, 2010.

STEJSKAL J.; SAPURINAB, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their Formation. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1420–1481, 2010.

STRIKE, D.J.; MEIJERINK, M.G.H.; KOUDELKA-HEP, M. Electronic noses—a mini review, **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 364, p. 499–505, 1999.

SUTAR, D.S. et al. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v.128, p. 286–292, 2007.

SVIRSKIS, D. et al. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v.146, p. 6–15, 2010.

TECH, A. R. B. at al., Zootechnics e-science - a management tool related to livestock research in: **Proceedings... IADIS International Conference on e-Society, Rome, v.1, p. 244-248, Italy, 2011.**

TECH, A. R. B. at al., Environmental monitoring system in poultry using wireless network in: **Proceedings... IADIS International Conference on e-Society, Ávila, v. 1, p. 471-476, Spain, 2011.**

TECH, A.R.B. **Desenvolvimento de uma ferramenta computacional para monitoramento e coleta de dados, baseado em conceitos de e-Science e Data Warehouse para aplicação na Pecuária.** 2008. 129 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.

TEIXEIRA, V.H. Instalações e ambiência para bovinos de leite. **Lavras: UFLA.** 2001.

TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; VAN DEN BERG, A.; Ammonia sensors and their applications—a review, **Sensors and Actuators B**, v.107, p. 666–677, 2005.

TEMOFONTE, T.A.; SCHOCH, KF. Phthalocyanine semiconductor sensores for rootemperature ppb level detection of toxic gases. **Journal of Applied physical**, v.65, p.1350, 1989.

TINÔCO, I.F.F.; GATES, R.S. Ambiência e construções para matrizes pesadas. Manejo de matrizes de corte, editado por Marcos Macari e Ariel Antônio Mendes. Campinas: **Facta**, p.11-31, 2005.

TOMCHENKO, A. A. et al. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases, **Sensors and Actuators B**, v. 93, p. 126–134, 2003.

TRCHOVÁ, M. et al. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p. 114-121, 2006.

VAN VLACK, L.H. **Princípio de ciência dos materiais**. Editora Edgard Blücher, v.50, p. 109-110, 190, 1973.

VEENSTRA, T.T. **Mafias—an integrated lab-on-a-chip for the measurement of ammonium**. 2001, 142 f. (Ph.D.) Thesis - University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2001.

VICENTE, M. et al. Desenvolvimento de um sistema automatizado de controle ambiental utilizando redes de sensores sem fio com Protocolo ZigBee. In: Empreendedorismo e Progressos Científicos na Zootecnia Brasileira de Vanguarda. 27 a 30 de Julho de 2010-Salvador **Anais**. ISBN: 978-85-63273-04-8. Bahia, Brasil, 2010.

VOGEL, A.I. **Vogel's Qualitative Inorganic Analysis**, Longman Scientific & Technical, Sixth Edition, 1987.

WANG, H-Y.; Lando, J.B. Gas-sensing mechanism of fthalocyanine langmuir blodgett films. **American chemical Society**, v.10, p. 790-796, 1994.

WANG, X.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Study of WO₃-based sensing material for NH₃ and NO detection, **Sensors and Actuators B**, v. 66, p. 74–76, 2000.

WATHES, C.M. et al. Is precision livestock farming an engineer's daydream or nightmare, an animal's friend or foe, and a farmer's panacea or pitfall. **Computers and Electronic in Agriculture**, v.64, p. 2-10, 2008.

WEBBER, M.E. et al. Ultra-sensitive gas detection using diode lasers and resonant photoacoustic spectroscopy, in: SPIE's **International Symposium on Optical Science and Technology**, Paper no. 4817-11, 2002

WINQUIST, F.; SPETZ, A.; LUNDSTRÖM, I. Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor, **Analytica Chimica Acta**, v. 164, p. 127-138, 1984.

WU, S. et al. Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization, **European Polymer Journal**, v.36, p.679-683, 2000.

YAMAZOE, N. Chemical Sensor Technology, v.3, **Elsevier**, Amsterdam, 1991.

XIN, H.; SHAO, J. Real-time behavior-based assessment and control of swine thermal comfort. In: Livestock Environment VII - Seventh International Symposium, **Proceedings...** Beijing, 2005. Paper N°. 701P0205, p.694-702, 2005.

XIN, H.; SHAO, J. Real-Time Assessment of Swine Thermal Confort by Computer vision. In: World Congress of Computers in Agriculture and Natural Resouces, 2, 2002, Foz do Iguaçu. **Proccedings...** St. Joseph: ASAE, 2002, p. 362-369.

XU, C.N. et al. Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element, **Sensors and Actuators B**, v. 65, p. 163-165, 2000.

ZAKRZEWSKA, K. Mixed oxides as gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 391, p. 229-238, 2001.

ZHOU, Y. et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites. **Electrochimica Acta**, v.49, 257-262, 2004.

ZMD INTERNATIONAL, Inc. Disponível em:

<<http://www.zmdi.com/products/sensor-signal-conditioner/zsc31210/>

>. Acesso em 04 Ago. 2010.

ZOPPI, R.A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v.16, p. 560-562, 1993.

ZUCOLOTTO, V. et al. Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3733-3737, 2003.

ZUCOLOTTO, V. et al. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications **Sensors and Actuators B**, v. 113, p. 809-815, 2006.