

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E  
BIOLOGIA

## **Estudo teórico e experimental de sensores supercondutores**

Gustavo Daniel Martinez Madeira

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das  
exigências para obtenção do título de Mestre em  
Ciências.

Ribeirão Preto - SP

2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GUSTAVO DANIEL MARTINEZ MADEIRA

## **Estudo teórico e experimental de sensores superernstianos**

Ribeirão Preto - SP

2020

GUSTAVO DANIEL MARTINEZ MADEIRA

## **Estudo teórico e experimental de sensores supernernstianos**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências.

### **Área de concentração:**

Física Aplicada à medicina e biologia

### **Orientador:**

Prof. Dr. Marcelo Mulato

Ribeirão Preto – SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada essa fonte.

### FICHA CATALOGRÁFICA

**Madeira**, Gustavo Daniel Martinez.

Estudo teórico e experimental de sensores supernernstianos / Gustavo Daniel Martinez Madeira; Orientador Marcelo Mulato. Ribeirão Preto, 2020.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Departamento de Física.

1. Equação de Nernst. 2. Sensores de pH. 3. EGFET. 4. Polianilina. 5. Potenciometria

Nome: MADEIRA, Gustavo Daniel Martinez.

Título: Estudo teórico e experimental de sensores supernernstianos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das  
exigências para obtenção do título de Mestre em  
Ciências.

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_



*Dedico este trabalho a toda minha família e aos meus amigos, que sempre estiveram presentes e me apoiaram do início ao fim dessa jornada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Gilmar e Lucia, que tanto batalharam e se esforçaram para me dar condições de realizar esse sonho. Sou extremamente privilegiado por ter vocês ao meu lado.

Aos meus tios, avós e irmãos, que estiveram comigo o tempo todo, em todas as situações. Em particular à minha avó Eulália, por todo amor e carinho que sempre compartilhou comigo.

Aos meus amigos, pelos abraços, risadas e momentos compartilhados ao longo dessa jornada.

Ao meu professor, orientador, conselheiro e amigo Marcelo Mulato, por sua ajuda, compreensão, críticas, ensinamentos e, principalmente, pela inspiração, a qual devo minha escolha em seguir na carreira como professor.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, por tornarem esse projeto possível. Com essa equipe, a parte mais difícil do mestrado tornou-se não esquecer a comida na geladeira.

Aos demais professores, técnicos e funcionários que contribuíram de alguma forma para o projeto. Evito citações para não cometer injustiças associados ao esquecimento.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



*“Ora (dizeis) ouvir estrelas! Certo  
Perdeste o senso!” E eu vos direi, no entanto,  
Que, para ouvi-las, muita vez desperto  
E abro as janelas, pálido de espanto...*

*E conversamos toda a noite, enquanto  
A via-láctea, como um pálido aberto,  
Cintila. E, ao vir do sol, saudosos e em pranto,  
Inda as procuro pelo céu deserto.*

*Dizeis agora: "Tresloucado amigo!  
Que conversas com elas? Que sentido  
Tem o que dizem, quando estão contigo?"*

*E eu vos direi: "Amai para entendê-las!  
Pois só quem ama pode ter ouvido  
Capaz de ouvir e de entender estrelas."*

*Olavo Bilac*

## RESUMO

MADEIRA, G. D. M. **Estudo teórico e experimental de sensores supernernstianos**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Sensores têm ganhado cada vez mais destaque nas pesquisas realizadas na área da medicina. Características como a sensibilidade, a precisão e a exatidão de um sensor podem ser responsáveis diretos por salvar vidas, à medida em que proporcionam novos e melhores prognósticos de doenças. Nesse contexto, os sensores químicos de pH têm sua importância fundamentada no fato de que esse é um importante parâmetro em inúmeros processos biológicos, com aplicações inclusive em outras áreas, tais como indústria, agricultura, biologia e meio ambiente. Filmes finos de polianilina (PANI) têm se mostrado uma opção com alta sensibilidade e de baixo custo para aplicação em sensores de pH, quando utilizados como elemento sensível de um sensor EGFET (*Extended Gate Field-Effect Transistor*). O limite superior da sensibilidade de sensores de pH é dado pela equação de Nernst, e equivale a 59 mV/pH. Inúmeros sensores desenvolvidos em diferentes grupos de pesquisa, no entanto, apresentam sensibilidade superior a esse limite, incluindo filmes finos de PANI. Estes, são ditos sensores supernernstianos. Para compreender as causas desse fenômeno, as sensibilidades de filmes finos de PANI foram estudadas quanto à parâmetros usualmente discutidos na literatura, a hidratação da superfície do filme e sua razão área por volume, dita como área efetiva. Para tal, analisou-se a sensibilidade antes e depois de tratamentos térmicos específicos, buscando associá-los à perda de água referente à hidratação do filme. Em seguida, avaliou-se, também, a sensibilidade de filmes com diferentes áreas efetivas, mensuradas com técnicas eletroquímicas. Os resultados obtidos em ambos estudos indicam ser coerente adaptar o modelo de Nernst com dois novos parâmetros, referentes à hidratação da superfície e a área efetiva do filme, que tornam possível compreender as sensibilidades acima do limite anteriormente estabelecido.

Palavras-chave: 1. Equação de Nernst. 2. Sensores de pH. 3. Polianilina. 4. EGFET. 5. Potenciometria

## ABSTRACT

Madeira, G. D. M. **Theoretical and experimental study of supernernstian sensors**. 2020. Thesis (Master degree) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Sensors have gained increasing prominence in research developed in medicine field. Parameters such as sensitivity, precision and accuracy of a sensor can be directly responsible for saving lives as it provides new and better prognosis of often lethal diseases. In this context, chemical pH sensors have their importance since this is an important parameter in many biological processes, with applications in other areas such as industry, agriculture, biology and the environment. Polyaniline thin films (PANI) have been shown to be an option with high sensitivity and low cost for application in pH sensors, when used as sensitive element of an EGFET (*Extended Gate Field-Effect Transistor*) sensor. The upper limit of the sensitivity of pH sensors is given by the Nernst equation, and is equal to 59 mV / pH. Numerous sensors developed in different research groups, however, have a sensitivity higher than this limit, including PANI thin films. These are called supernernstian sensors. To understand the causes of this phenomenon, the sensitivity of PANI thin films were studied for the parameters usually discussed in the literature, the hydration of the surface of the film and its surface area to volume ratio, called as the effective area. For this, sensitivity was analyzed before and after specific thermal treatments, seeking to associate them with the loss of water related to the hydration of the film. Then, the sensitivity of films with different effective areas, measured with electrochemical techniques, was also evaluated. The results obtained in both studies indicate that it is coherent to adapt the Nernst model with two new parameters, referring to the surface hydration and the effective area of the film, which make it possible to understand the sensitivities above the previously established limit.

Key words: 1. Nernst equation. 2. pH sensors. 3. Polyaniline 4. EGFET. 5. Potentiometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - Representação esquemática do funcionamento de um sensor

Figura 2.2.1 – Representação esquemática do MOSFET

Figura 2.2.2 – Representação esquemática do MOSFET com canal de condução entre o dreno e a fonte já estabelecido

Figura 2.3.1 – Representação esquemática do ISFET, colocando a solução eletrolítica diretamente em contato com o óxido do MOSFET.

Figura 2.4.1 – Representação esquemática de um EGFET em que o filme fino, produzido por material quimicamente sensível é depositado em um eletrodo de trabalho e conectado à porta de um MOSFET.

Figura 2.5.1 – Estados de oxidação da Polianilina

Figura 2.5.2 – Processo de protonação da PANI. Na forma de base esmeraldina para sal de esmeraldina.

Figura 2.9.1 – Tabela com diferentes sensores superernstianos encontrados na literatura.

Figura 3.1.1 - Representação esquemática da célula eletroquímica para a produção de filmes finos de Polianilina no substrato de FTO através da técnica de eletrodeposição.

Figura 3.2.1 – Representação esquemática do aparato experimental utilizando o filme fino de polianilina como elemento sensível de um IA-EGFET para medidas de pH em solução tampão

Figura 3.2.2 – Tabela de reagentes e proporções adequadas para o preparo de soluções tampão.

Figura 4.1 – Bancada utilizada para a produção de filmes finos de polianilina em substrato de FTO, contendo uma gaiola de Faraday para construir a célula eletroquímica, um computador e um potenciostato.

Figura 4.2 – Célula eletroquímica utilizada para a produção de filmes finos de polianilina em substrato de FTO, com eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina.

Figura 4.3 – Curva característica de potencial em função do tempo durante a produção de filmes finos produzidos por eletrodeposição galvanostática.

Figura 4.4 - Bancada experimental utilizada para a produção de filmes finos de polianilina por spin coating, contendo o equipamento de spin coating, o motor, a bomba de vácuo e as pipetas utilizadas.

Figura 4.5 – Bancada utilizada para a medida de pH utilizando filmes finos de polianilina em substrato de FTO e o sistema IA-EGFET.

Figura 4.6 – Célula eletroquímica utilizada para medidas de pH utilizando filmes de polianilina em substrato de FTO e o sistema IA-EGFET.

Figura 4.1.1 – Medidas de potencial em função do tempo para diferentes valores de pH.

Figura 4.1.2 – Sensibilidade (S) e linearidade (L) dos filmes FTO para medições de pH

Figura 4.1.3 – Sensibilidade (S) e linearidade (L) dos filmes de polianilina produzidos por Spin Coating em substrato de FTO para medições de pH

Figura 4.1.4 – Sensibilidade média obtida para cada conjunto de filmes em função da técnica utilizada em sua fabricação.

Figura 4.1.5 – Linearidade média obtida para cada conjunto de filmes em função da técnica utilizada em sua fabricação.

Figura 4.2.1 – Sensibilidade de cada filme antes e depois do processo de aquecimento, variando-se o tempo de aquecimento de cada filme.

Figura 4.2.2 – DRS médio de cada conjunto de filmes em função do tempo de aquecimento ao qual o conjunto foi submetido.

Figura 4.3.1 – Sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição em meio aquoso antes e depois do processo de aquecimento, variando-se o a temperatura final de aquecimento.

Figura 4.3.2 – Comparação do DRS médio de cada conjunto de filmes, produzidos por eletrodeposição e por Spin Coating, em função da temperatura final de aquecimento ao qual o conjunto foi submetido

Figura 4.3.2 – Curva de aquecimento do forno utilizado nos experimentos.

Figura 4.4.1 – Gráficos de DSC e TGA para duas amostras de polianilina produzida por eletrodeposição em meio aquoso

Figura 4.4.2 – Relação entre a perda de massa e a perda da sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição em função da temperatura final de aquecimento.

Figura 4.5.1 – Relação entre o método de produção de cada conjunto de filmes de polianilina e sua sensibilidade média.

Figura 4.5.2 – Padrão de voltametria cíclica obtida para filmes produzidos por eletrodeposição.

Figura 4.5.3 – Padrão de voltametria cíclica obtida para filmes produzidos por Spin Coating.

Figura 4.5.4 – Relação entre as formas de produção dos filmes e sua área efetiva normalizada.

Figura 4.5.5 – Relação entre a sensibilidade média dos filmes produzidos e sua área efetiva normalizada.

.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Revisão Teórica.....	20
2.1 Sensores Químicos.....	20
2.2 MOSFET.....	22
2.3 ISFET.....	24
2.4 EGFET.....	26
2.5 Polianilina.....	28
2.6 Mecanismos de Produção da PANI.....	31
2.7 Equação de Nernst.....	32
2.8 Sensores Supernernstianos.....	34
3. Metodologia Experimental.....	40
3.1 Produção de filmes finos de PANI.....	40
3.2 Utilização de filmes finos de PANI como sensor de pH.....	42
3.3 Análise térmica da sensibilidade.....	46
3.3.1 Aquecimento com temperatura final.....	46
3.3.2 Aquecimento até temperaturas finais diferentes.....	47
3.3.3 DSC e TGA.....	47
3.4 Análise da Área Efetiva.....	48
4. Resultados e discussão.....	49
4.1 Medidas de pH com filmes finos de PANI.....	55
4.2 Medidas com aquecimento até temperatura final fixa.....	61
4.3 Medidas com aquecimento até temperaturas finais diferentes.....	64
4.4 DSC e TGA.....	70
4.5 Área Efetiva.....	73
4.6 Modelo Teórico.....	79
5. Conclusões.....	83
6. Referências Bibliográficas.....	85





---

# 1. INTRODUÇÃO

---

As pesquisas em sensores têm se mostrado cada vez mais relevantes no contexto tecnológico do mundo moderno, posto que seu desenvolvimento e aprimoramento são fundamentais nas mais diversas áreas de conhecimento humano, como saúde, indústria, agricultura, dentre outras.

Especificamente na área da saúde, os sensores e biossensores exercem papel essencial em diagnósticos cada vez mais precisos e em estágios iniciais de doenças, tornando possível, por muitas vezes, salvar a vida dos pacientes envolvidos. Nesse sentido, sensores de íons assumem uma posição central, em particular os sensores de íons  $H^+$ , que fornecem informações sobre o pH, um importante parâmetro biológico em inúmeros casos clínicos[1-5].

Para medir concentrações de íons, são utilizados sensores químicos devido à sua seletividade, sensibilidade e baixo custo. Os sensores eletroquímicos potenciométricos se destacam por já terem sido amplamente estudados, desde o surgimento do ISFET (*Ion Sensitive Field-Effect Transistor*) [6, 63]. Sua construção é baseada em um transistor do tipo MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), onde a porta do transistor é retirada e o óxido é colocado em contato com uma solução eletrolítica, com íons cuja concentração se deseja mensurar [63]. Os problemas de isolamento do transistor nesse dispositivo, no entanto, mostraram-se prejudiciais às medidas, de forma que alternativas foram desenvolvidas. E nesse contexto, surgiu o EGFET (*Extended Gate Field-Effect Transistor*), que segue o mesmo princípio de funcionamento do ISFET, mas com uma mudança estrutural, em que a porta é estendida, evitando o contato da solução com o transistor [64].

No EGFET, em geral, o elemento sensível é um filme de um material de alta seletividade. Quando mergulhado em solução e em contato com analitos alvos ou íons específicos, o material apresenta uma resposta, que resulta em sinal potenciométrico medido. Esse filme, geralmente, é caracterizado por ser um fino,

---

produzido com material adequado que apresente características desejadas, como sensibilidade, estabilidade, baixo custo e seletividade.

Dentre esses materiais, destaca-se a utilização de polímeros condutores [31, 65], como por exemplo a polianilina (PANI), com as características desejadas. Quando em contato com meios ácidos ou básicos, isto é, em função do pH da solução, são observadas reações de protonação e desprotonação do polímero, que interage com íons do meio. Dessa forma, a PANI constitui um excelente elemento sensível para sensores de pH, por exemplo [31, 66].

A sensibilidade de sensores de íons pode ser descrita pela equação de Nernst, que relaciona a reação química que ocorre na interface entre a membrana e a solução com o potencial elétrico mensurado [67]. Para sensores de pH, verifica-se um valor máximo para a sensibilidade de 59 mV/pH, chamado de limite de Nernst [68]. Muitos sensores desenvolvidos ao longo tempo, no entanto, ultrapassaram esse limite, sendo chamados de sensores supernernstianos, e nesse grupo enquadram-se os sensores fabricados com filmes finos de PANI. Dentre as hipóteses para explicar esse fenômeno, levantam-se, principalmente, dois pontos: A hidratação da superfície dos filmes produzidos a partir de eletrodeposição em meio aquoso, responsável por alterar as reações químicas que acontecem na interface da superfície do filme fino com a solução [43 - 46]; e a porosidade da superfície, responsável por ampliar a área de contato do filme fino, potencializando essas reações [23, 47 - 49, 51]. Essas hipóteses, no entanto, não foram testadas experimentalmente, pois não eram o foco principal dos estudos que as propuseram.

Trabalhamos, portanto, no sentido de desenvolver filmes finos de PANI visando a maximização de sua sensibilidade, e realizar experimentos que comprovem ou refutem as hipóteses propostas para o comportamento supernernstianos de sensores de pH, visualizando, na prática, as possíveis causas desse fenômeno.

A pesquisa científica que foi desenvolvida neste trabalho teve por objetivo desenvolver uma melhor compreensão acerca dos mecanismos físicos e químicos, responsáveis pela sensibilidade de sensores potenciométricos eletroquímicos, e conseqüentemente, desenvolver o conhecimento na área de sensores e suas

aplicações, sendo coerente com os objetivos do programa de pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia.

---

## 2. REVISÃO TEÓRICA

---

O capítulo Revisão Teórica traz o embasamento científico e técnico para o desenvolvimento deste projeto. Serão discutidos os principais pontos abordados, fundamentando o desenvolvimento histórico e o estado da arte de sensores de pH, desde a sua fabricação até a sua funcionalização, a teoria que melhor descreve sua sensibilidade, exemplos de sensores com sensibilidade acima do limite de Nernst, e propostas de explicações para esse fenômeno.

### 2.1 Sensores Químicos

Sensores, de forma geral, podem ser definidos como dispositivos capazes de transformar sinais de entrada de qualquer natureza, em um sinal de saída coerente, que possa ser lido e interpretado. Particularmente, quando tratamos de sensores desenvolvidos com dispositivos de estado sólido, os sinais envolvidos são principalmente elétricos [6, 7]. Na construção desses dispositivos, é necessário que haja um sensor e um transdutor. O sensor refere-se ao elemento sensível, responsável por detectar um fenômeno natural associado à uma variável que se deseja mensurar. Já o transdutor é o elemento que converte essa informação em um sinal detectável, podendo ser amplificado e trabalhado para extrair as informações desejadas [7]. O processo responsável pela excitação do elemento sensível define o tipo do sensor construído, podendo-se ter sete grupos: elétricos, óticos, magnéticos, térmicos, químicos, mecânicos, radiativos. Na figura 2.1.1 é possível observar a representação esquemática dos grupos de sensores e seu princípio de funcionamento:

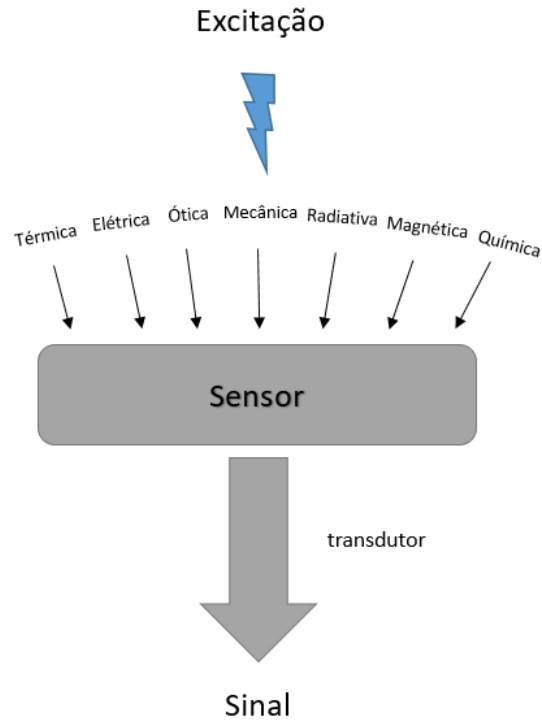


Figura 2.1.1 Representação esquemática do funcionamento de um sensor.

Seguindo essa lógica, sensores químicos consistem em um elemento sensível aos estímulos produzidos por compostos químicos (analito), dito elemento de reconhecimento, e um elemento de transdução, responsável por transformar esses estímulos em um sinal cuja magnitude é relacionada com a concentração do analito [8]. A importância dos sensores químicos está relacionada com sua capacidade de prover informações do meio ambiente, detectando com precisão e rapidez não só a presença de substâncias, mas também mensurando sua quantidade [9]. Os transdutores baseiam-se, geralmente, em princípios físico-químicos, podendo ser de diversos tipos. Dentre os principais exemplos, pode-se citar os transdutores de efeito de campo sensíveis a íon (ISFET) e os transdutores de efeito de campo de porta estendida (EGFET), sendo comumente utilizados e explorados na literatura [10-13]. Tendo a possibilidade de construir esses dispositivos por diversas técnicas, esse trabalho será desenvolvido utilizando-se o IA-EGFET (Amplificador Instrumental – Transistor de efeito de campo de porta estendida), baseado em um circuito amplificador instrumental. A ideia por trás desse dispositivo está na natureza do

MOSFET e em seu funcionamento [14], que será detalhado a seguir, bem como os sensores derivados desse dispositivo serão melhor discutidos nas próximas seções.

## 2.2 MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*)

O MOSFET é um dispositivo eletrônico construído a partir de um substrato de material semiconductor (S) dopado tipo-p, com excesso de portadores positivos (lacunas), geralmente composto de silício [14, 15]. Uma parte desse substrato é coberto por um material isolante, usualmente um óxido (O), e ainda sobre o óxido deposita-se uma camada metálica (M). No MOSFET, encontramos três terminais: A porta (G, do inglês *gate*), o dreno (D, do inglês *drain*), e a fonte (do inglês, *source*). A fonte e o dreno são semicondutores dopados tipo-n, com excesso de portadores negativos (elétrons). A Figura 2.2.1 traz uma representação esquemática do MOSFET.

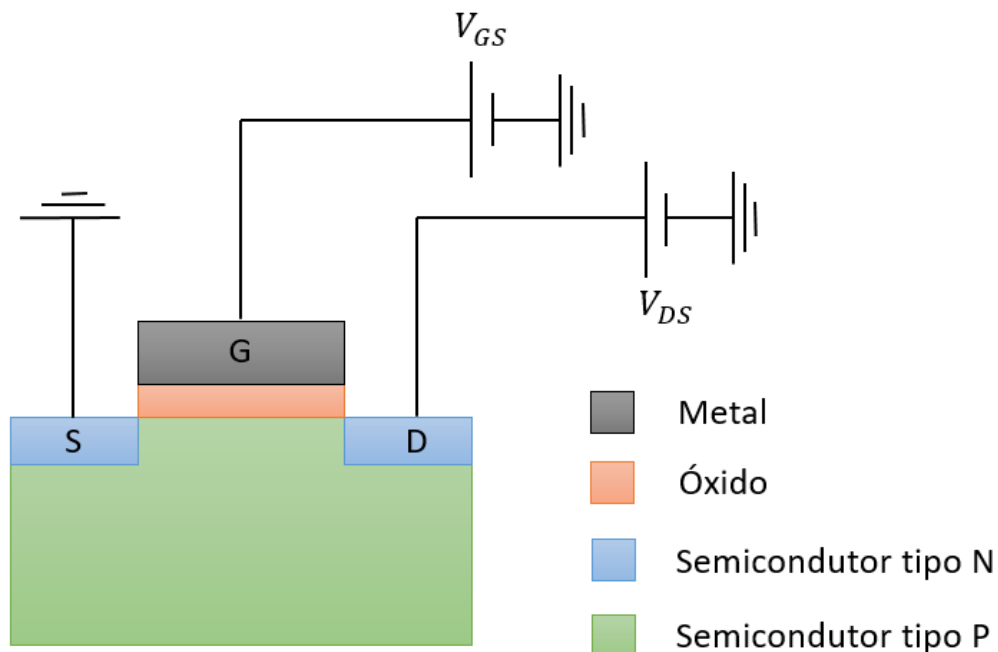


Figura 2.2.1 – Representação esquemática do MOSFET

Esse tipo de transistor é controlado a partir dos potenciais elétricos aplicados em seus terminais. Seu funcionamento está baseado no controle da corrente que se

estabelece entre o dreno e a fonte a partir do potencial que se aplica na porta [60]. Nesse contexto, ao se aplicar um potencial elétrico na porta, três regimes podem se estabelecer: acumulação, depleção e inversão [14, 15]. Quando o potencial aplicado à porta é negativo, haverá um acúmulo de cargas negativas na superfície metálica, de forma que portadores positivos (lacunas) tendem a se acumular na superfície do semicondutor, caracterizando o regime de acumulação. Já com um potencial positivo aplicado a porta, cargas positivas tendem a se acumular na superfície metálica, de forma que as lacunas tenderão a se afastar da interface entre o óxido e o semicondutor, criando uma região de depleção. A partir de um determinado valor limite, o potencial elétrico aplicado a porta se torna tão grande a ponto de induzir a presença de elétrons na interface, e como consequência, observa-se a inversão da dopagem do semicondutor naquela região, caracterizando o regime de inversão. Nesse regime, forma-se um canal de condução entre o dreno e a fonte, de forma que, ao ser aplicado uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte ( $V_{DS}$ ), será observada uma corrente elétrica bem controlada entre os dois terminais ( $I_{DS}$ ). O potencial limite no qual surge o canal de condução, é chamado de tensão limiar ( $V_{TH}$ , do inglês *threshold*). A figura 2.2.2 traz a representação esquemática do MOSFET no regime de inversão, com a formação do canal de condução.

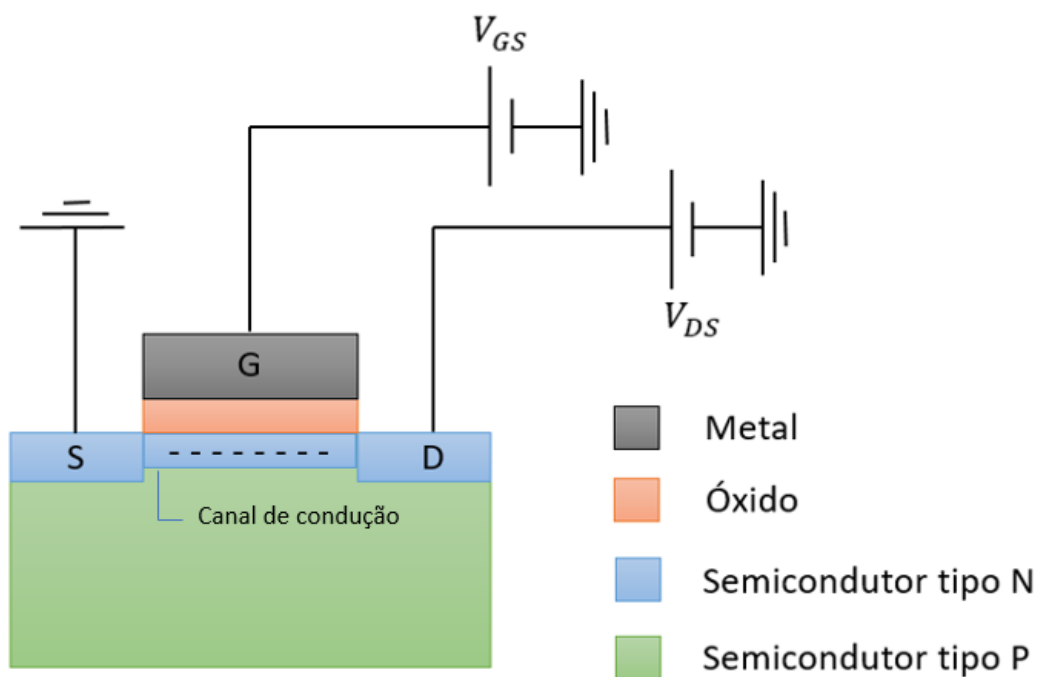


Figura 2.2.2 – Representação esquemática do MOSFET com canal de condução entre o dreno e a fonte já estabelecido

O MOSFET possui quatro regiões de funcionamento, cada uma delas apresentando uma curva I-V característica de resposta. São elas, a região de corte (Do inglês, *Cut Off*), a região linear, a região parabólica e a região de saturação, que ocorre a partir do estrangulamento (Do inglês, *Pinch Off*) do canal de condução criado entre o dreno e a fonte [14, 15]. Na região de corte, o potencial aplicado na porta é insuficiente para criar o canal de condução no substrato ( $V_{GS} < V_{TH}$ ) e a corrente  $I_{DS}$  é nula. Ao aumentar o potencial  $V_{GS}$  até o necessário para gerar o canal de condução ( $V_{GS} > V_{TH}$ ), este apresenta um comportamento inicial resistivo, de forma que a corrente  $I_{DS}$  varia linearmente com o potencial entre o dreno e a fonte ( $V_{DS}$ ) aplicado, sendo por isso denominada de região linear.

Com o aumento contínuo do potencial  $V_{DS}$ , no entanto, a limitação do número de portadores de cargas no material semiconductor leva à uma saturação gradativa da corrente, assumindo um caráter parabólico até sua total saturação. A corrente de saturação é função da espessura do canal de condução, isto é, função do potencial  $V_{GS}$  aplicado à porta, tal qual a equação abaixo, que descreve a corrente de saturação entre o dreno e a fonte em função do potencial aplicado à porta, que define a espessura do canal de condução [14].

$$I_{DS} = \frac{K_n W}{2L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (1)$$

onde  $K_n$  é o *parâmetro de transcondutância*,  $W$  é a *espessura do óxido* e  $L$  é o *comprimento do canal de condução*.

Dessa forma, ao utilizar um MOSFET comercial na região de saturação, a corrente  $I_{DS}$  será função de características intrínsecas ao dispositivo e do potencial  $V_{GS}$  aplicado a porta.

### 2.3 ISFET (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*)

O ISFET é um dispositivo que faz uso das funcionalidades do MOSFET para realizar medidas de atividade iônica [15]. No MOSFET, como discutido na seção anterior, é possível modular a carga do canal de condução através da aplicação de um potencial na porta metálica do dispositivo.

Esse potencial pode surgir através do contato direto entre a camada de óxido do transistor e uma solução aquosa, sem a presença da porta metálica, constituindo uma



interface sólido-líquido. A camada isolante, geralmente óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), se comporta de forma similar a um eletrodo de vidro, por possuir propriedades de hidratação próximas. Com a interação entre íons da solução e sítios disponíveis da camada isolante, observa-se o surgimento de uma distribuição superficial de cargas, que resulta na formação de uma dupla camada elétrica na interface, com efeito análogo ao da criação do canal de condução no MOSFET. Como consequência, observa-se uma alteração na condutividade do canal de condução como função direta da atividade iônica da solução responsável pela formação da dupla camada na superfície do óxido, de forma que o canal de condução estabelecido depende da concentração do íon na solução, de forma análoga à dependência com o potencial aplicado à porta do MOSFET. Constitui-se, assim, um transistor de efeito de campo sensível à íons, chamado de ISFET [13 - 15]. A Figura 2.3.1 é uma representação esquemática simplificada de um ISFET.

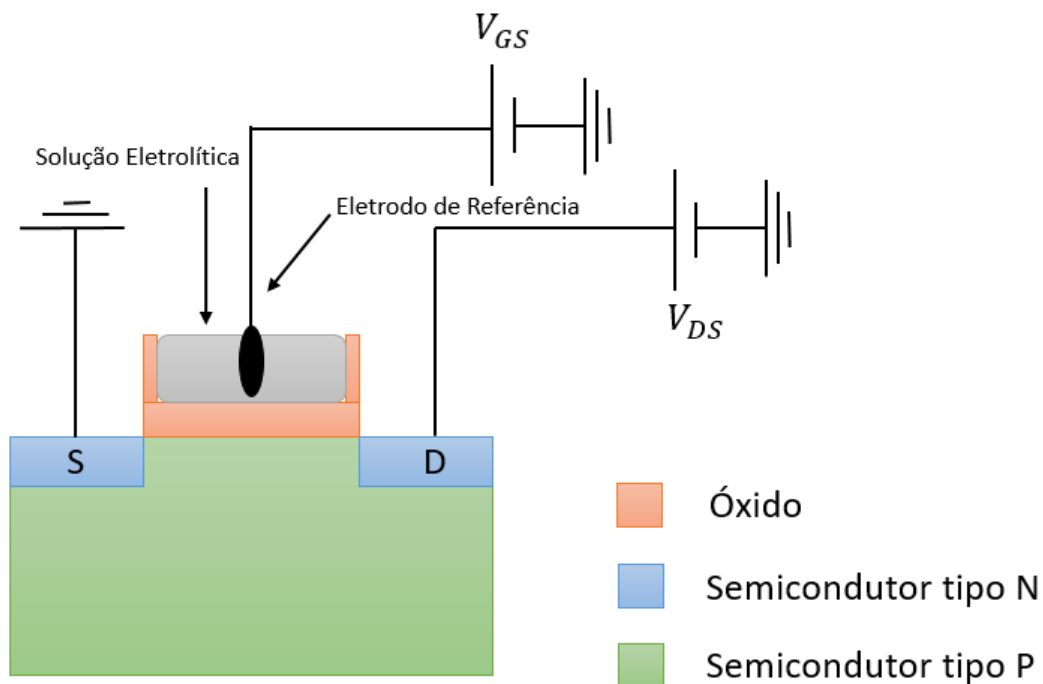


Figura 2.3.1 – Representação esquemática do ISFET, colocando a solução eletrolítica diretamente em contato com o óxido do MOSFET.

Através da utilização de filmes seletivos de íons, depositados sobre a camada do óxido, pode-se construir sensores de íons específicos. Um sensor de pH, por exemplo, precisa ser sensível à íons de  $\text{H}^+$ . A principal diferença entre o ISFET e o

MOSFET é a estrutura do dispositivo, posto que a camada do óxido é a mais externa, e é fundamental para determinar a sensibilidade e a seletividade do sensor. Os dispositivos iniciais eram construídos de acordo com a disponibilidade do material. As pesquisas nesse tipo de sensor hoje caminham no sentido de desenvolver materiais que sejam cada vez mais sensíveis e estáveis, diversificando e aprimorando suas aplicações [13, 15].

Na prática, o ISFET representa uma alternativa a eletrodos mais frágeis, como os de vidro, comumente utilizados em medidas de concentrações de íons de interesse biológico, como  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , dentre outros. No entanto, o ISFET apresenta algumas desvantagens, como relativa instabilidade devido ao isolamento do transistor com a solução iônica, e sua baixa sensibilidade à corrente elétrica [13, 15].

#### **2.4 EGFET (*Extended Gate Field Effect Transistor*)**

O EGFET, por sua vez, pode ser entendido como uma alteração da estrutura do ISFET, em que o material sensível é fabricado separadamente do dispositivo, geralmente um filme fino sensível a íons, que é mergulhado em uma solução eletrolítica e conectado à porta do transistor de efeito de campo [15, 17]. O dispositivo se apresenta como uma alternativa aos problemas de isolamento apresentados pelo ISFET, uma vez que o transistor não entra em contato direto com a solução. Na Figura 2.4.1 pode-se observar a representação esquemática e simplificada de um EGFET constituído a partir de um MOSFET.

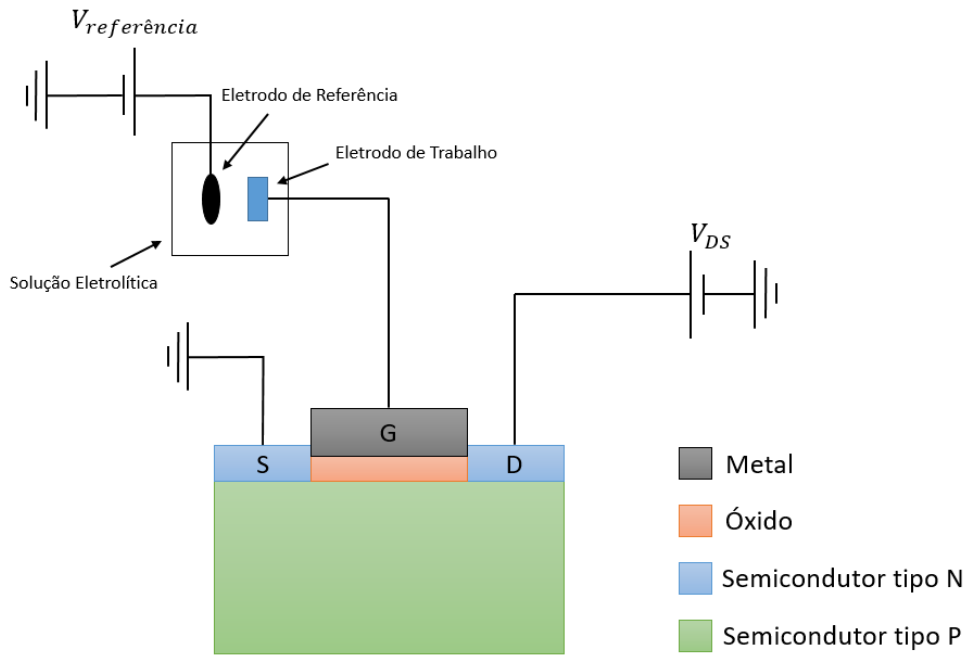


Figura 2.4.1 – Representação esquemática de um EGFET em que o filme fino, produzido por material quimicamente sensível é depositado em um eletrodo de trabalho e conectado à porta de um MOSFET.

Dentre as vantagens do dispositivo EGFET, pode-se citar a menor influência da temperatura de operação e da luminosidade do ambiente, e a facilidade e baixo custo de fabricação dos filmes sensíveis, muitas vezes descartáveis [15], além de não ser necessário a fabricação do MOSFET, podendo-se utilizar dispositivos comerciais [15, 17].

Pode-se dividir os dispositivos EGFET em duas categorias, o *Single*-EGFET (S-EGFET) e o *Instrumental Amplifier*-EGFET (IA-EGFET) [18]. No S-EGFET, conecta-se o filme sensível diretamente à porta do MOSFET comercial, e constitui uma construção mais simples, com a conexão direta entre o material sensível e transistor [15, 18]. Já no IA-EGFET, parte-se do conceito de que a configuração do EGFET consiste em um filme sensível conectado a um dispositivo com alta impedância de entrada, justificando-se, assim, a utilização de um amplificador instrumental com uso de amplificadores operacionais (AmpOp) e com um MOSFET em sua entrada, onde é possível conectar o filme sensível à sua porta [17, 18].

Os dois dispositivos possuem uma série de diferenças entre si. No S-EGFET, faz-se necessário a aplicação de um potencial degrau ao eletrodo de referência, para superar

o valor de tensão limiar  $V_{TH}$  do MOSFET comercial, enquanto no IA-EGFET, o eletrodo de referência é mantido aterrado [15]. Devido a aplicação do potencial no S-EGFET, observa-se uma protonação indesejada de filmes finos em medidas de pH [18], de forma que, para essas aplicações, é preferível a utilização do IA-EGFET. Além disso, o IA-EGFET já tem, em sua construção, toda a eletrônica necessária para o bom funcionamento do dispositivo.

Embora o princípio que forneça a sensibilidade do ISFET e do EGFET a íons seja o mesmo, a impedância dos filmes sensíveis é uma diferença significativa entre os dois sistemas. Materiais geralmente com bons resultados no ISFET não são recomendados para o EGFET, e o oposto também é verdadeiro. No EGFET, é necessário que o material que constitui o filme sensível seja muito condutivo, para que seja possível transmitir as mudanças químicas sentidas em sua superfície para o restante do sistema de medida [17].

Dentre os diversos materiais utilizados para sensores EGFET, pode-se citar Polianilina (PANI) [18],  $V_2O_5$  [19],  $SnO_2$  [20],  $(SnO_2:F)$  [21],  $AlO_3$ ,  $PtO_2$ ,  $IrO_3$ ,  $TiO_2$  [22],  $V_2O_5/WO_3$  [23], FTO [12], e  $ZnO$  [24, 29] e  $ZnO:Al$  [30].

## 2.5 Polianilina

O estudo sobre polímeros e suas aplicações comerciais é recente, e tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, principalmente com a utilização de polímeros condutores (PC) [31, 65].

Polímeros sempre foram vistos como bons isolantes. No entanto, polímeros com propriedades condutoras e semicondutoras foram descobertos, compondo uma extensa área de pesquisa, tanto no entendimento das propriedades desses materiais quanto nas suas inúmeras aplicações [32, 33]. Um dos polímeros condutores mais estudados e com aplicações práticas é a polianilina (PANI), ganhando destaque no meio científico e nas aplicações industriais por um conjunto interessante de vantagens, como o baixo custo e a disponibilidade de seu monômero, a facilidade de síntese, o controle de suas propriedades através do processo de polimerização, e sua estabilidade mecânica e térmica [34].

Sensores de pH que utilizam filmes finos de PANI associados ao sistema EGFET, por exemplo, já demonstraram ter sensibilidade e linearidade relativamente altas [29], mostrando-se um excelente custo benefício para a fabricação de sensores.

Uma característica muito peculiar da PANI frente a outros polímeros condutores é o fato de o polímero possuir três estados de oxidação distintos, cada qual representando uma das formas em que a PANI pode ser encontrada na natureza, e cada qual com uma cor característica. Os estados de oxidação são a pernigranilina (PE, do inglês *pernigraniline*), geralmente de cor preta, quando o polímero está totalmente oxidado, a base esmeraldina (EB, do inglês *emeraldine base*), geralmente na cor azul, quando o polímero está parcialmente oxidado e parcialmente reduzido e a leucoesmeraldina (LE, do inglês *leucoemeraldine*), geralmente na cor amarela, quando o polímero está totalmente reduzido [34].

Os estados de oxidação da PANI podem existir, ainda, cada qual em uma forma de base ou sal, protonada [35]. O estado base de esmeraldina, quando protonada, torna-se sal de esmeraldina (ES, do inglês *emeraldine salt*), mudando sua coloração para verde, e assumindo uma forma condutiva [34], [36] e [37]. Os estados de oxidação da PANI são representados esquematicamente na figura 2.5.1.

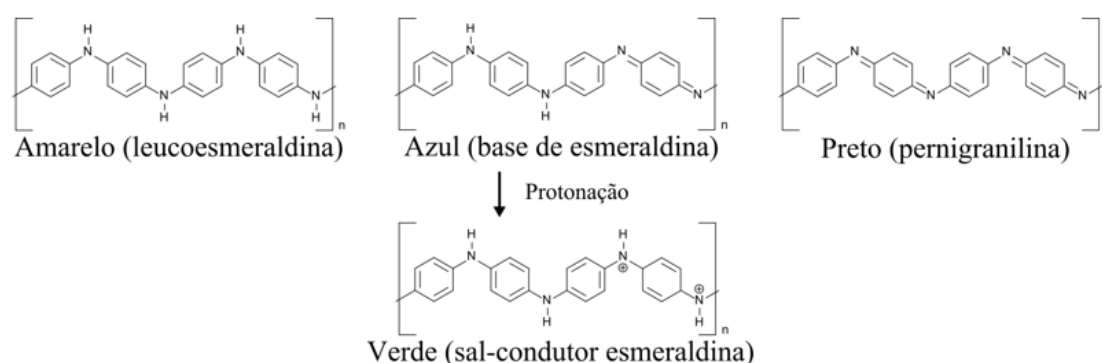


Figura 2.5.1 – Estados de oxidação da Polianilina. Retirado de [15].

Dessa forma, além das mudanças nos níveis de oxidação, todas as transições entre as formas de PANI trazem consigo uma mudança visual na cor, e na sua condutividade. A condutividade do polímero, portanto depende tanto de seu estado de oxidação quanto do seu grau de protonação, e as transições podem ocorrer através de processos químicos ou eletroquímicos [15], e podem ser monitorados visualmente através da cor do filme fino.

---

Todas as características aqui descritas aparecem como vantagens da PANI, e a tornam um polímero com grandes possibilidades de aplicações práticas, principalmente na construção de sensores químicos, particularmente de pH, à medida em que íons de  $H^+$  exercem influência significativa na oxidação e redução do polímero [38]

Ao ser protonada e mudar da forma base esmeraldina para sal de esmeraldina, a PANI muda da coloração azul para a coloração verde, e assume propriedades condutivas. O processo ocorre em solução de ácido protônico ou dopagem eletroquímica, nos anéis quinoides, caracterizados por grupos de nitrogênio com afinidade por cargas positivas [39]. Após o equilíbrio entre os grupos de nitrogênio e os prótons presentes na solução, estabelece-se uma resposta potenciométrica, passível de ser mensurada, conectando o filme sensível à porta de um MOSFET, por exemplo. Para uma concentração específica de íons de  $H^+$ , a dopagem do polímero será tal a produzir uma resposta potenciométrica. Alterando-se a concentração, altera-se a resposta, estabelecendo-se, assim, um sensor potenciométrico de pH, por exemplo.

Pode-se observar na figura 2.5.2 a representação esquemática do processo de protonação da PANI na forma de base esmeraldina, produzindo sal de esmeraldina, com alteração em sua condutividade e coloração.

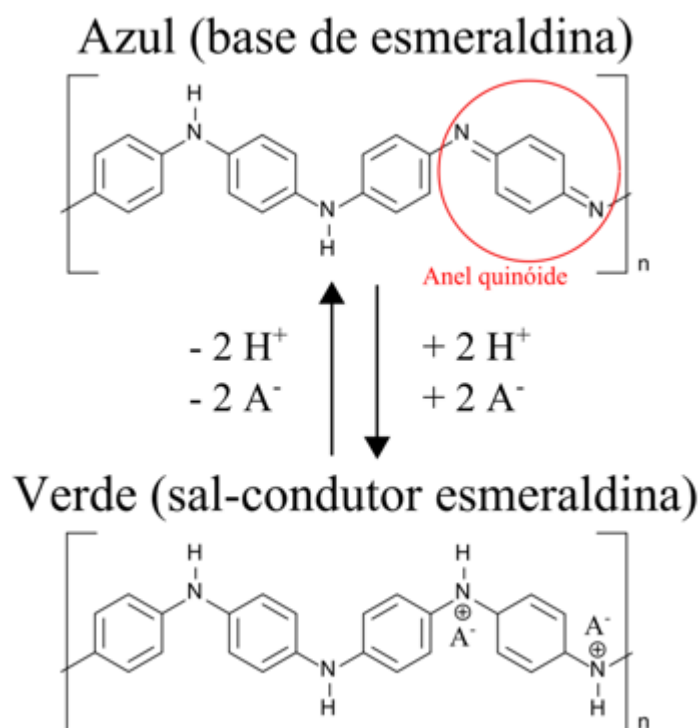


Figura 2.5.2 – Processo de protonação da PANI. Na forma de base esmeraldina para sal de esmeraldina. Retirado de [15].

## 2.6 Mecanismos de produção da PANI

A PANI pode ser produzida por diferentes processos, sendo abordadas neste trabalho as técnicas de eletrodeposição [16], *casting* [69], *dip coating* [70] e *spin coating* [41].

A eletrodeposição pode ser galvanostática, quando se aplica uma corrente constante, potenciostática, quando se aplica um potencial constante, ou potenciodinâmico, com potenciais cíclicos [15]. A anilina é depositada e polimerizada em um sistema com três eletrodos, o de trabalho, no qual se coloca o substrato sobre o qual será depositado o filme, o eletrodo de referência e o contra eletrodo. Os eletrodos são mergulhados em solução eletrolítica, e a corrente produzida na célula eletroquímica produz a PANI na superfície do substrato.

Na eletrodeposição potenciostática, o polímero produzido fixa-se fracamente à superfície do eletrodo, sendo mais sugerido a deposição galvanostática ou a potenciodinâmica [15]. Em todos os casos, é possível controlar os estados de

oxidação da PANI produzida através dos parâmetros envolvidos na eletrodeposição, controlando-se, assim, sua condutividade. No caso de sensores de pH, os parâmetros já foram otimizados no sentido de maximizar a sensibilidade do sensor, fixando-se a densidade de corrente em  $0,50 \text{ mA/cm}^2$  e o tempo de deposição em 600 segundos [40].

A produção do filme por meio da eletrodeposição galvanostática consiste no procedimento de mergulhar um substrato adequado, geralmente vidro/FTO, em solução de polimerização, contendo o monômero de anilina dissolvido em meio ácido, geralmente com HCl, mantendo-se a aplicação de uma corrente constante [15]. Mais detalhes sobre o preparo das soluções e da utilização da técnica de eletrodeposição galvanostática serão discutidos posteriormente, na seção de metodologia experimental.

Além da eletrodeposição, filmes finos de PANI podem ser obtidos, também, através da técnica de *spin coating*. A principal diferença nessa técnica é que a polimerização é feita a priori, e em seguida o polímero é dissolvido em solvente orgânico, geralmente DMF, que é, então, pipetado sob o substrato durante a rotação do substrato de FTO onde o filme é depositado [41].

Maiores detalhes sobre a fabricação de filmes por essas duas técnicas serão descritos na seção de metodologia experimental.

## 2.7 Equação de Nernst

A equação de Nernst pode ser entendida como um modelo matemático para descrever sistemas em que ocorre a conversão de energia química em energia elétrica. Uma possível aplicação para a equação de Nernst é descrever o potencial elétrico mensurado por sensores potenciométricos a partir da reação de oxirredução que ocorre na interface entre um filme seletivo e uma solução eletrolítica [42, 67]. Um sensor potenciométrico mede o potencial elétrico estabelecido a partir do acúmulo de cargas elétricas.

Na superfície de filmes finos seletivos a íons existem sítios com grupos hidroxilas, que podem doar ou receber íons, sendo possível o surgimento de uma densidade de carga superficial. O acúmulo de cargas na superfície do filme fino é proporcional à concentração do íon ao qual o filme é seletivo na solução em que está



mergulhado. Por meio do desenvolvimento da equação de Nernst, é possível, portanto, chegar a uma expressão que relacione a concentração de íons ao potencial mensurado em um sensor potenciométrico [67]. Com a análise matemática adequada, pode-se inclusive definir a sensibilidade desses sensores em função da concentração de íons.

Partindo da definição de trabalho elétrico, temos:

$$W = -q \cdot \Psi \quad (2)$$

onde  $W$  é o *trabalho elétrico*,  $q$  é a *carga elétrica* e  $\Psi$  é a *diferença de potencial elétrico*, grandezas que caracterizam um sistema físico envolvendo energia elétrica.

Da definição da energia livre de Gibbs, temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 - R \cdot T \cdot \ln(Q) \quad (3)$$

onde,  $\Delta G$  é a *energia livre de Gibbs*,  $\Delta G^0$  é a *energia livre de Gibbs medida nas condições padrão*,  $R$  é a *constante dos gases ideais*,  $T$  é a *temperatura* e  $Q$  é o *coeficiente reacional*, calculado como:

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (4)$$

Para uma reação do tipo:



As condições padrão são dadas por  $T = 298K$ , pressão de 1 atm e concentrações iguais à 1 mol/L. Se as concentrações passarem por alterações, o potencial padrão não muda, de forma que essa alteração é corrigida no cálculo do potencial de Gibbs pelo termo que envolve o quociente reacional da reação. Dessa forma, argumenta-se desde já que a variação do potencial padrão em função de qualquer concentração será sempre nula.

Definindo a carga elétrica transportada por  $n$  mols de elétrons, e o potencial elétrico padrão de uma célula eletroquímica, respectivamente, temos:

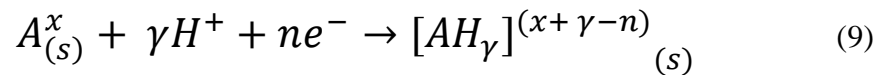
$$q = n \cdot F \quad (6)$$

$$\Psi^0 = \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (7)$$

onde  $F$  é a *constante de Faraday*. Considerando que toda a energia livre de Gibbs envolvida na reação química se converta integralmente em trabalho elétrico, isto é, um sistema onde haja a conversão de energia química em energia elétrica, pode-se relacionar o potencial elétrico estabelecido com as concentrações envolvidas na reação química, chegando-se na equação de Nernst

$$\Psi = \Psi^0 - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln(Q) \quad (8)$$

A seguir, representa-se uma reação de oxirredução que caracteriza a interface entre um filme fino de uma espécie química A, em estado sólido, e uma solução com um determinado pH:



Para esta reação, o coeficiente reacional pode ser escrito como:

$$Q = \frac{1}{(H^+)^\gamma} \quad (10)$$

$$\ln(Q) = -\gamma \cdot \ln(H) = -2,3 \cdot \gamma \cdot \log(H^+) \quad (11)$$

E portanto, a equação de Nernst para tal reação pode ser escrita como:

$$\Psi = \Psi^0 - 2,3 \cdot \frac{\gamma}{n} \cdot \frac{R.T}{F} \cdot pH \quad (12)$$

Assumindo que cada íon de hidrogênio corresponda a um elétron transferido para a superfície do filme, podemos considerar:

$$\gamma = n \quad (13)$$

Consequentemente, a sensibilidade de sensores potenciométricos de pH descritos pela equação de Nernst é dada por:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial pH} = -\frac{R.T}{F} = -59,16 \text{ mV/pH} \quad (14)$$

Esse valor, por tratar-se da sensibilidade máxima de um sensor de pH de acordo com o modelo de Nernst, é conhecido como limite de Nernst. Sua interpretação é a de que, variando-se uma ordem de grandeza na concentração de íons de  $H^+$ , será observado uma variação de 59,16 mV de potencial elétrico devido ao acúmulo de

cargas na superfície do filme fino. Quando sensores de pH apresentam valores próximos a esse limite, são chamados sensores nernstianos.

## 2.9 Sensores Supernernstianos

Recentemente, muitos estudos realizados em diferentes grupos de pesquisa conseguiram desenvolver sensores de pH com a sensibilidade acima do limite previsto por Nernst. Esses sensores são chamados supernernstianos. A tabela a seguir reúne alguns dos sensores supernernstianos encontrados na literatura:

Figura 2.9.1 – Tabela com diferentes sensores supernernstianos encontrados na literatura

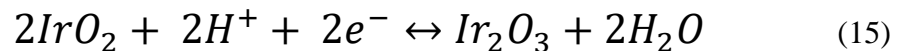
Material	Substrato	Faixa de pH	Sensibilidade (mV/pH)	Ano	Referência
Óxido de Paládio	Safira	2 até 12	62,9 / 64,0	2014	43 / 44
Óxido de Irídio	Silício	4 até 9	69,9	2014	45
Óxido de Chumbo	Ouro	1 até 13	84,0	2014	46
Silício Poroso	Silício	2 até 12	66,0	2016	47
Óxido de Vanádio e Óxido de Tungstênio	Carbono	2 até 12	68,0	2012	23
Óxido de Titânio	ITO	1 até 11	61,4	2014	48
Óxido de Zinco	Silício	2 até 8	66,0	2013	49
Polianilina	FTO	2 até 8	64,2	2015	15/18/40/50

Em todos os casos, a causa desse fenômeno é discutida de forma não conclusiva, levantando-se possibilidades, posto que explicar esse comportamento não é o foco principal de nenhum dos trabalhos analisados. Os principais argumentos são

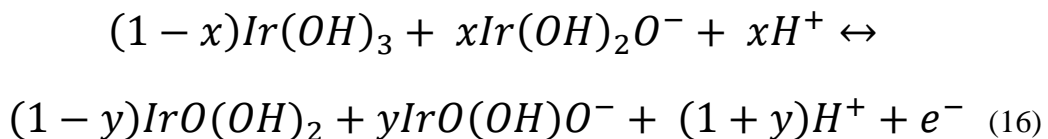
referentes à hidratação da superfície e do aumento da área efetiva do sensor, isto é, a sua razão área por volume.

Chung, H.-J., Sulkin e colaboradores [45], apresentam um sensor de pH baseado em um filme fino de óxido de irídio, depositado eletroquimicamente em um substrato de ouro, e sua sensibilidade de 69,9 mV/pH está acima do limite de Nernst. Nele, argumenta-se que a depender das condições de deposição, os filmes óxido de irídio são classificados como hidratados, como os produzidos eletroquimicamente em solução aquosa, ou desidratados, geralmente produzidos em ambientes sem água, como por oxidação a alta temperatura do filme de metal de irídio em atmosfera seca.

Os filmes de óxido de irídio desidratados possuem uma reação de oxirredução que caracteriza sua interação com uma solução eletrolítica durante a detecção de pH. Na reação, descrita abaixo, retirada do trabalho apresentado por Chung, H.-J., Sulkin [45], um átomo de hidrogênio corresponde à um elétron transferido, corroborando a suposição feita na seção anterior.



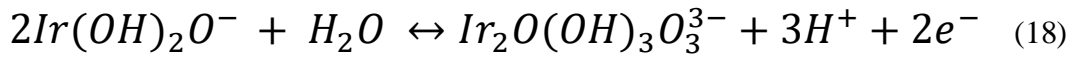
Já nos filmes hidratados de óxido de irídio, existem diferentes estados de oxidação na superfície do filme, de forma a alterar a reação de oxirredução e consequentemente a razão de átomos de hidrogênio por elétron transferido, o que em última análise, explicaria a mudança na sensibilidade do filme. A equação de oxirredução dos filmes finos hidratados de óxido de irídio é descrita abaixo:



De acordo com essa reação, a razão de elétrons transferidos por cada íon de hidrogênio é dada por:

$$\frac{n}{\gamma} = \frac{1}{1+y-x} \quad (17)$$

O elétron envolvido na reação de oxirredução é geralmente transferido a partir da solução eletrolítica. Nessas condições, a sensibilidade máxima passaria a ser de 90 mV/pH, dada a reação de oxirredução abaixo para o óxido de irídio totalmente hidratado.

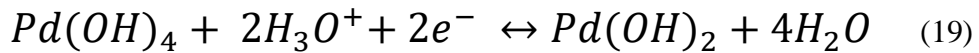


A sensibilidade por volta de 70 mV/pH indica, portanto, que os filmes produzidos eletroquimicamente em solução aquosa são apenas parcialmente hidratados.

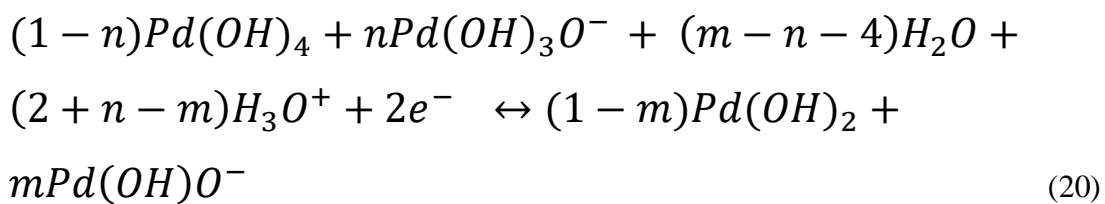
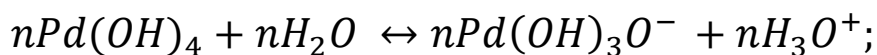
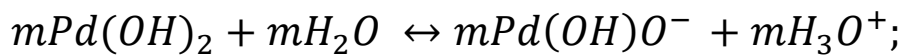
Yiheng Qin e colaboradores [44], por sua vez, apresentam filmes finos de óxido de paládio produzidos eletroquimicamente em solução aquosa, mas agora com sensibilidade de 64 mV/pH. Novamente, o comportamento superernstiano é atribuído à hidratação da superfície durante o processo de fabricação dos filmes em solução aquosa.

Nos filmes desidratados de óxido de paládio, a reação de oxirredução na interface entre o filme e a solução indicam novamente a razão de um átomo de hidrogênio por elétron transferido, de forma que o filme tende à um comportamento nernstiano.

O trabalho de Yiheng Qin e colaboradores [44] apresenta a seguinte reação química na interface do filme de óxido de paládio:



Já em filmes hidratados, os diferentes estados de oxidação das espécies presentes na superfície do filme alteram a reação de oxirredução e conseqüentemente a razão de elétrons transferidos por íons de hidrogênio, tal como mostram as equações abaixo:



Nesse caso, a razão de átomos de hidrogênio por elétron transferido passa a ser:

$$\frac{n}{\gamma} = \frac{2}{2+n-m} \quad (21)$$

Dessa forma, pode-se atingir uma sensibilidade máxima de 88 mV/pH, o que indica novamente a produção de filmes parcialmente hidratados.

No trabalho de Arida, H. e colaboradores [46], são apresentados filmes de óxido de chumbo, produzidos novamente por deposição eletroquímica, e com sensibilidade de 84 mV/pH. Argumenta-se, de forma análoga, que o comportamento supernernstiano deve-se à hidratação da superfície do filme, e à mudança na razão de átomos de hidrogênio por elétrons transferidos na reação de oxirredução que caracteriza o filme.

Por outro lado, alguns sensores descritos na literatura apresentam comportamento supernernstiano sem serem produzidos em solução aquosa. É o caso dos filmes finos de silício poroso apresentado por Al-Hardan, N. e colaboradores [47], com sensibilidade de 66 mV/pH. No trabalho, argumenta-se que de acordo com Zehfroosh e colaboradores [51], a natureza porosa da superfície do filme aumentará a superfície de adsorção efetiva, o que resultará no aumento da sensibilidade ao pH do sensor, devido ao acúmulo de carga nos poros da membrana.

Dessa forma, de acordo com esses autores, o comportamento supernernstiano está relacionado não à hidratação da superfície, mas sim ao aumento da área efetiva do filme.

No trabalho de Guidelli, E. J e colaboradores [23], apresenta-se o sensor de óxido de vanádio dopado com óxido de tungstênio, com sensibilidade de 68 mV/pH. Nesse mesmo caminho, argumenta-se que a maior sensibilidade pode ser explicada pela superfície não regular dos filmes, uma vez que o modelo teórico é baseado em uma superfície totalmente plana e lisa, enquanto as amostras produzidas apresentam fitas interconectadas, que são observadas por microscopia eletrônica. Dessa forma, acredita-se que as inomogeneidades da superfície modificam sua dimensão, alterando sua área efetiva e conseqüentemente sua sensibilidade.

No trabalho de Yao, P.-C e colaboradores, [48], apresenta-se o sensor de óxido de titânio, produzido por *spin coating* em solvente orgânico e, portanto, sem a

presença de água adsorvida na superfície do filme. Neste trabalho, analisa-se a influência das dimensões dos cristais de óxido de titânio na sensibilidade dos filmes produzidos, partindo de 9,7 nm com sensibilidade de 53,86 mV/pH até cristais de 6,3 nm, com sensibilidade de 61,44 mV/pH. Argumenta-se, então, que a natureza porosa da superfície tem como consequência o comportamento superernstiano do filme.

Por fim, no trabalho de Huang, B, R e colaboradores, [49] são apresentados filmes finos de nanotubos de carbono com óxido de zinco nanoestruturado. Para analisar o efeito da área efetiva do filme na sua sensibilidade, foram produzidos filmes com diferentes concentrações de óxido de zinco, mensurando a sensibilidade em cada caso. Observou-se que, apenas com nanotubos de carbono, com 10 mM de óxido de zinco e com 20 mM de óxido de zinco, as sensibilidades obtidas foram, respectivamente, de 52 mV/pH, 58 mV/pH e 66 mV/pH.

Dessa forma, argumenta-se que o aumento da sensibilidade pode ser atribuído principalmente à presença das nanoestruturas de óxido de zinco nos nanotubos de silício, posto que o óxido de zinco aumenta a área efetiva sensível do filme, e consequentemente a sua sensibilidade.

No entanto, as justificativas carecem de experimentos para sua comprovação e o modelo matemático ainda precisa ser mais bem desenvolvido para se adaptar aos casos onde a sensibilidade é superior ao limite de Nernst.

Os filmes de polianilina foram escolhidos no estudo desenvolvido neste trabalho por também apresentarem comportamento superernstiano, como apresentado nos trabalhos [15], [18], [40] e [50], por serem de fácil fabricação e terem boa estabilidade térmica, além de possuírem parâmetros de fabricação possíveis de serem bem controlados, alterando, na medida do desejável, a estrutura de sua superfície.

Nesse sentido, esse trabalho teve por objetivo estudar o comportamento superernstiano de filmes finos de PANI, propondo experimentos para verificar as duas hipóteses levantadas e propondo intervenções no modelo de Nernst que contemplem os casos estudados.

---

## 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

Nesta seção, será descrito o processo de produção de filmes finos de PANI, seu uso como sensores eletroquímicos de pH, as análises térmicas e eletroquímicas realizadas para o estudo da influência da hidratação da superfície do filme e de sua área efetiva em sua sensibilidade. Em todos os experimentos descritos, as soluções tampão são baseadas nas soluções de McIlvaine [52].

Foi utilizado ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) 0,1 mol/L e fosfato dissódico ( $Na_2HPO_4$ ) 0,1 mol/L no preparo de soluções de pH na faixa de 2 até 8, monitoradas a partir de um pH-metro comercial.

### 3.1 Produção de filmes finos de PANI

Os filmes finos de PANI foram produzidos pelo método de eletrodeposição galvanostática pela técnica de *spin coating*, sempre em substrato de FTO/Vidro.

Para a eletrodeposição galvanostática, preparou-se uma solução de polimerização em meio aquoso, com 0,1 mol/L de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), adquirida junto à empresa Vetec Brazil, e 1,0 M de ácido clorídrico (HCl). Preparou-se 250 ml de solução através da dissolução 2,3 mL de anilina e 7,8 mL de ácido clorídrico. A solução foi, então, desoxigenada através do borbulhamento de  $N_2$  por 15 minutos [53] e reservada para ser utilizada no dia seguinte.

O processo de produção do filme foi controlado por um potenciostato da marca AutoLab. Buscou-se utilizar parâmetros já otimizados para maximizar a sensibilidade dos filmes, adotando-se a densidade de corrente igual à 0,5 mA/cm<sup>2</sup> e o tempo de deposição de 600 segundos [40]. Na prática, o parâmetro controlado foi a corrente, sendo necessário fixar corretamente a área superficial do filme como 1 x 1,50 cm<sup>2</sup> para controlar a densidade de corrente.

Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos. O eletrodo de platina foi escolhido como ânodo, devido ao seu comportamento inerte, fornecendo elétrons para as reações de oxirredução que ocorrem durante o processo de deposição do filme, mas sem participar delas [54]. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência.



Os filmes de FTO/Vidro foram utilizados como cátodos, mantidos na solução de polimerização através de contatos elétricos de cobre. Aplicou-se um potencial elétrico controlado entre o eletrodo de trabalho e a referência a partir do potenciostato, mantendo a densidade de corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina. O potencial foi monitorado pelo próprio potenciostato em função do tempo.

Na figura 3.1.1 pode-se observar a representação esquemática do aparato experimental para a produção de filmes finos de polianilina.

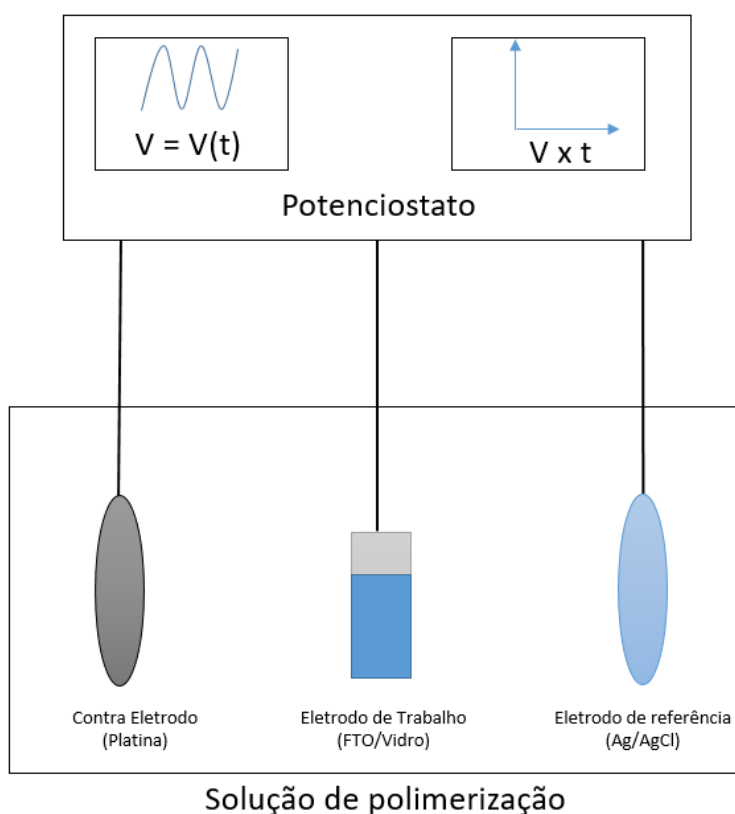


Figura 3.1.1 - Representação esquemática da célula eletroquímica para a produção de filmes finos de Polianilina no substrato de FTO através da técnica de eletrodeposição.

Escolheu-se FTO como substrato devido a características específicas, como sua estabilidade temporal, sensibilidade e desempenho como sensor de pH [15], além da forte aderência da polianilina [54]. As placas de FTO foram obtidas junto à empresa Sigma-Aldrich, e cortadas de forma a cada filme ter área superficial de 1,0 x 2,5 cm<sup>2</sup> e resistência de folha de 10 Ω/cm<sup>2</sup>.

Antes da deposição, os filmes foram lavados com água deionizada, álcool hidratado e acetona. Em cada lavagem, os filmes foram colocados em um béquer contendo cada um dos líquidos, e mantidos em um equipamento de ultrassom por 15 minutos. Após a secagem, os filmes foram mergulhados na célula eletroquímica já descrita, contendo a solução de polimerização, realizando a deposição com os parâmetros pré-definidos.

Ao término de todo o processo, os filmes foram cuidadosamente lavados com água deionizada e reservados para serem utilizados no dia seguinte. A cor azul do filme formado indica a formação de PANI na forma base esmeraldina, podendo ser protonada para forma sal esmeraldina. Nesse processo, a PANI muda sua cor para verde, e um potencial elétrico pode ser mensurado. Por ser reversível, esse mecanismo do polímero formado torna possível sua utilização como sensor de pH.

Já na produção de filmes pela técnica de *spin coating*, o mesmo substrato de FTO/Vidro foi utilizado, com a mesma área e passando pelos mesmos procedimentos de limpeza. Foram preparadas soluções contendo polianilina em solvente DMF em três diferentes proporções, 1:100, 1:200 e 1:300. Para a produção dos filmes, uma quantidade de 65  $\mu$ l de solução foi pipetada sobre o substrato, no dispositivo apropriado, mantendo rotações de 1000 rpm durante um minuto.

### **3.2 Utilização de filmes finos de PANI como sensor de pH**

Para a realização das medidas de pH com os filmes finos de PANI como elemento sensível, optou-se pela utilização do sensor potenciométrico eletroquímico IA-EGFET, devido às vantagens de impermeabilização frente ao ISFET, já mencionado anteriormente, e ao problema de dopagem dos filmes ao utilizar a configuração S-EGFET, causada pela necessidade de aplicação de um potencial externo durante o processo de medida [18].

De forma padrão, utilizou-se a configuração em que o filme quimicamente sensível é conectado na entrada de um circuito integrado de alta impedância de entrada, constituindo um sistema FET [18]. Na prática, o circuito já havia sido montado em trabalhos anteriores do mesmo grupo de pesquisa, estando disponível em bancada, e é constituído de duas partes. A primeira contém dois amplificadores instrumentais (AmpOp) CA3140, caracterizado justamente por sua alta impedância

de entrada e estabilidade temporal, podendo-se controlar seu ganho a partir dos resistores associados à malha. A segunda parte é um terceiro AmpOp, funcionando como amplificador diferencial [55]. O aparato experimental descrito pode ser visto na figura 3.2.1, montado de tal forma a produzir ganho unitário.

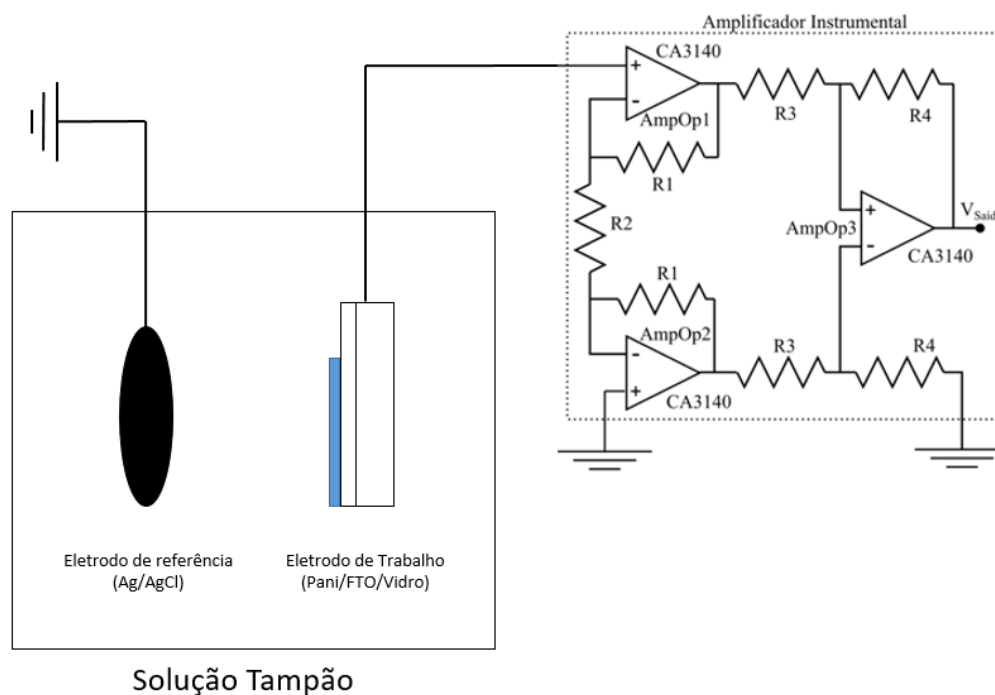


Figura 3.2.1 – Representação esquemática do aparato experimental utilizando o filme fino de polianilina como elemento sensível de um IA-EGFET para medidas de pH em solução tampão [adaptado de 15]

Para a realização das medidas em si, o filme fino é conectado à entrada principal, e imerso em solução tampão. A segunda entrada é aterrada, juntamente com um eletrodo de referência (Ag/AgCl), também imerso na solução. Devido às reações químicas que ocorrem na interface entre o filme fino e a solução, um potencial elétrico se estabelece, descrito pela equação de Nernst, que é mensurado pelo IA-EGFET por 60 segundos.

Em todos os experimentos, foram utilizadas soluções tampão de pH baseadas nas soluções de McIlvaine [56]. Utilizamos ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) 0,1 mol/L e fosfato dissódico ( $Na_2HPO_4$ ) 0,1 mol/L para preparar soluções de pH do 2 ao 8, que são verificadas em um pH-metro comercial. Nesta faixa de valor de pH, observamos os mesmos precursores e concentração dos eletrólitos, diminuindo influências de seletividade e força iônica [15].

Para o preparo do ácido cítrico, foi dissolvido 21,008 g em água deionizada e diluído em um balão volumétrico de 1,0 L. Já para o preparo do fosfato dissódico, foi dissolvido 17,814 g em água deionizada e também diluído em um balão volumétrico de 1,0 L. As soluções foram transferidas para um recipiente adequado, e armazenadas de forma apropriada, em uma geladeira e em frascos fechados, para preservar a solução e evitar contaminação. A tabela a seguir reúne as concentrações adequadas para a produção da solução tampão em cada pH desejado.

Figura 3.2.2 – Tabela de reagentes e proporções adequadas para o preparo de soluções tampão.

Tampão pH	Soluções 0,1 mol/L	Volumes p/ 20 mL de tampão	Volumes p/ 40 mL de tampão	Volumes p/ 50 mL de tampão	Volumes p/ 80 mL de tampão	Volumes p/ 100 mL de tampão
2,2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	0,40	0,80	1,00	1,60	2,00
	Ácido Cítrico (mL)	19,60	39,20	49,00	78,40	98,00
3,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	4,11	8,22	10,28	16,44	20,55
	Ácido Cítrico (mL)	15,89	31,78	39,73	63,56	79,45
4,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	7,71	15,42	19,28	30,84	38,55
	Ácido Cítrico (mL)	12,29	24,58	30,73	49,16	61,45
5,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	10,30	20,60	25,75	41,20	51,50
	Ácido Cítrico (mL)	9,70	19,40	24,25	38,80	48,50
6,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	12,63	25,26	31,58	50,52	63,15
	Ácido Cítrico (mL)	7,37	14,74	18,43	29,48	36,85
7,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	16,47	32,94	41,18	65,88	82,35
	Ácido Cítrico (mL)	3,53	7,06	8,83	14,12	17,65
8,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	19,45	38,90	48,63	77,80	97,25
	Ácido Cítrico (mL)	0,55	1,10	1,38	2,20	2,75

Para cada pH, o potencial estabelecido varia, podendo-se estabelecer uma curva analítica do potencial elétrico mensurado em função do pH. Para tal processo, o filme é imerso de forma sucessiva em soluções tampão, cada uma com um pH conhecido. Entre cada medida, o filme é enxaguado cuidadosamente com água deionizada.

As medidas foram feitas inicialmente com os filmes de FTO/Vidro, antes da deposição do filme fino de PANI. Os filmes então foram novamente lavados em água deionizada, álcool hidratado e acetona, e o processo de deposição foi realizado. Por fim, as medidas foram refeitas, agora com a PANI depositada sobre o FTO, tanto pelo método de eletrodeposição galvanostática quanto por *spin coating*.

Através das curvas de calibração são avaliados comparativamente três principais parâmetros: Sensibilidade, Linearidade e Faixa de Operação.

Cada ponto da curva de calibração é obtido como a média temporal do potencial nos 10 segundos finais da aquisição de dados. A sensibilidade é definida como a derivada da reta obtida, o coeficiente angular da curva. Esse valor é obtido com um ajuste linear feito sobre os dados experimentais. Matematicamente, escreve-se:

$$s = \frac{\partial \Psi}{\partial pH} \text{ mV/pH} \quad (22)$$

A sensibilidade é calculada em milivolts por pH (mV/pH) e, de acordo com o modelo de Nernst, deve ter valor máximo, em módulo, de 59 mV/pH, conforme já demonstrado.

A linearidade é obtida também através da regressão linear da curva de calibração, sendo calculada a partir do coeficiente  $R^2$ . Para expressá-la em porcentagem, multiplica-se por 100.

$$L = R^2 \text{ 100\%} \quad (23)$$

O coeficiente  $R^2$  é um valor entre 0 e 1, que indica a proximidade entre os dados experimentais obtidos e o ajuste matemático proposto. Como nesse caso o ajuste é linear, mede-se a aproximação dos dados com um comportamento linear, sendo adequado à definição de linearidade.

Por fim, a faixa de operação do sensor é definida como o intervalo de valores de pH em que os dados experimentais obtidos apresentam comportamento linear.

As medidas de pH com FTO/Vidro foram feitas em quatro amostras. Em seguida, após o devido processo de lavagem delas, elas foram utilizadas como substrato para a produção de filmes finos de PANI através de eletrodeposição galvanostática, podendo-se comparar os resultados antes e depois da deposição da

PANI para cada amostra. Por fim, produziu-se outras novas quatro amostras de filmes finos de PANI, agora, utilizando novos substratos e o método de *spin coating*, de forma a ser possível comparar a sensibilidade e a linearidade dos filmes produzidos através das duas diferentes técnicas.

### **3.3 Análise térmica da sensibilidade**

Para analisar a influência da presença de espécies hidratadas na sensibilidade do filme de polianilina produzido, buscou-se realizar um tratamento térmico com os filmes.

O tratamento se deu através do aquecimento do filme, e foi possível devido à estabilidade do polímero em altas temperaturas, com quebra das cadeias poliméricas acontecendo apenas a partir de temperaturas muito acima da temperatura associada à evaporação da água na superfície do filme, sendo dois processos distinguíveis.

#### **3.3.1 Aquecimento com temperatura final fixa**

Na primeira etapa, o aquecimento dos filmes foi realizado com a temperatura fixa. Os filmes foram fabricados por eletrodeposição galvanostática, seguindo-se os procedimentos já descritos nas seções anteriores, e medidas foram feitas tal qual também já descrito, obtendo a sensibilidade de cada amostra.

Para verificar se o processo de medida de pH de alguma forma degrada o filme e diminui sua sensibilidade, foram produzidas amostras de controle, onde o processo de medida de pH foi repetido por duas vezes, sem qualquer aquecimento. As sensibilidades foram devidamente comparadas.

As demais amostras foram, então, colocadas em placas de vidro e levadas a um forno, já pré-aquecido à 110°C. O aquecimento se deu por 30 min (4 amostras), 45 min (4 amostras), 60 min (4 amostras), 90 min (5 amostras) e 120 min (4 amostras), sempre mantendo fixa a temperatura do forno. Após o aquecimento, esperou-se até que o filme atingisse a temperatura ambiente, e as medidas foram refeitas, obtendo novamente a sensibilidade para cada conjunto de medida.

As sensibilidades obtidas antes e depois do aquecimento foram comparadas, verificando se o aquecimento teve alguma influência sobre este parâmetro.

### 3.3.2 Aquecimento até temperaturas finais diferentes

Na segunda etapa, novos filmes foram produzidos e sua sensibilidade foi novamente mensurada, mantendo todos os procedimentos.

As amostras foram, então, separadas em grupos em placas de vidro, e novamente aquecidas, cada grupo até uma temperatura final distinta. O aquecimento se deu desde a temperatura ambiente, até as temperaturas de 110°C (4 amostras), 140°C (7 amostras), 170°C (5 amostras) e 200°C (4 amostras). Os grupos cujos resultados mostraram-se mais dispersos tiveram mais amostras utilizadas, visando minimizar o erro experimental. As sensibilidades das amostras de cada grupo foram novamente mensuradas através do processo de medidas de pH, comparando-se os valores obtidos antes e após o aquecimento. Repetiu-se o experimento para filmes produzidos por eletrodeposição galvanostática e por *spin coating*.

Com o forno vazio, mediu-se também sua temperatura em função do tempo, de forma a construir a curva de aquecimento do forno, e tornando possível relacionar a temperatura ao tempo de aquecimento.

### 3.3.3 DSC e TGA

Para investigar os efeitos do aquecimento na superfície dos filmes finos produzidos, realizaram-se os experimentos de DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e TGA (do inglês *Thermogravimetric analysis*) da polianilina, determinando, assim, a massa de cada amostra em função da temperatura de aquecimento, e o fluxo de calor, que indica se possíveis perdas de massa durante o aquecimento estão associadas a processos endotérmicos (como a evaporação da água), ou a processos exotérmicos (como a quebra de cadeias poliméricas).

Os experimentos foram desenvolvidos no equipamento SDT Q600 V20.9, com rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C.

Para a produção das amostras, foram produzidos filmes por eletrodeposição galvanostática tal qual o processo já descrito. Os filmes foram, então, delicadamente raspados com um bisturi, separando a camada polimérica depositada do substrato de

FTO/Vidro. Foram separadas duas amostras de polianilina de aproximadamente 5 mg.

Os dados obtidos foram organizados graficamente, e analisados em conjunto com os obtidos na seção anterior, buscando correlacionar a diminuição na sensibilidade dos filmes com possíveis perdas de massa das amostras durante o aquecimento.

### 3.4 Análise da área efetiva

Com intuito de avaliar a influência da área efetiva dos filmes em sua sensibilidade, foram produzidas amostras na tentativa de diversificar a estrutura de sua superfície. Para tal, produziu-se amostras em triplicata por eletrodeposição galvanostática e *spin coating*. Nesse segundo, variou-se a proporção do volume de PANI por solvente (DMF) em 1:100, 1:200 e 1:300.

Para cada conjunto de amostras, mediu-se a sensibilidade média seguindo os procedimentos já descritos.

Ao término das medidas de sensibilidade, os filmes foram devidamente lavados e mergulhados em concentração de  $H_2SO_4$ , 0,5M. Utilizando o potenciostato, foi realizado o procedimento de voltametria cíclica de 20 ciclos, numa faixa de potencial adequada para cada uma das técnicas, com passos de 50 mV,

Utilizou-se a área do gráfico abaixo do pico de redução como parâmetro proporcional à área efetiva do filme, tomando por base o último ciclo da voltametria. Buscou-se, então, uma correlação entre a área efetiva dos filmes e sua sensibilidade.



## 4. Resultados e Discussão

---

As imagens a seguir apresentam a célula eletroquímica elaborada para a produção dos filmes de polianilina por eletrodeposição galvanostática, controlada por um potenciostato.



Figura 4.1 – Bancada utilizada para a produção de filmes finos de polianilina em substrato de FTO, contendo uma gaiola de Faraday para construir a célula eletroquímica, um computador e um potenciostato.

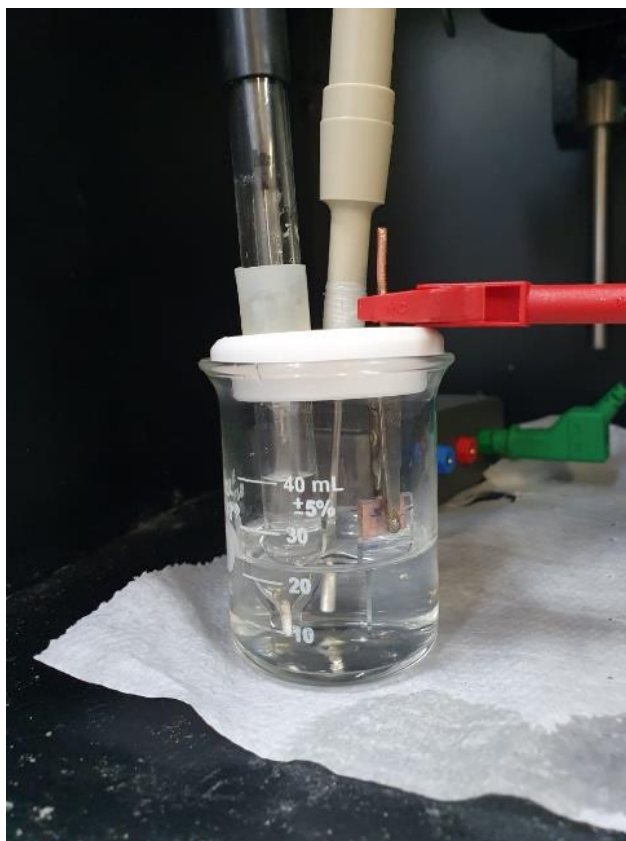


Figura 4.2 – Célula eletroquímica utilizada para a produção de filmes finos de polianilina em substrato de FTO, com eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina.

Nos filmes produzidos por eletrodeposição, acompanha-se o crescimento do filme a partir da curva do potencial elétrico da superfície do filme em função do tempo, tal qual apresentado no gráfico a seguir. Caso haja irregularidades durante o processo de deposição, elas refletirão em divergências do padrão esperado, de forma que o gráfico apresenta um parâmetro em tempo real que identifica o bom andamento do processo de produção dos filmes.

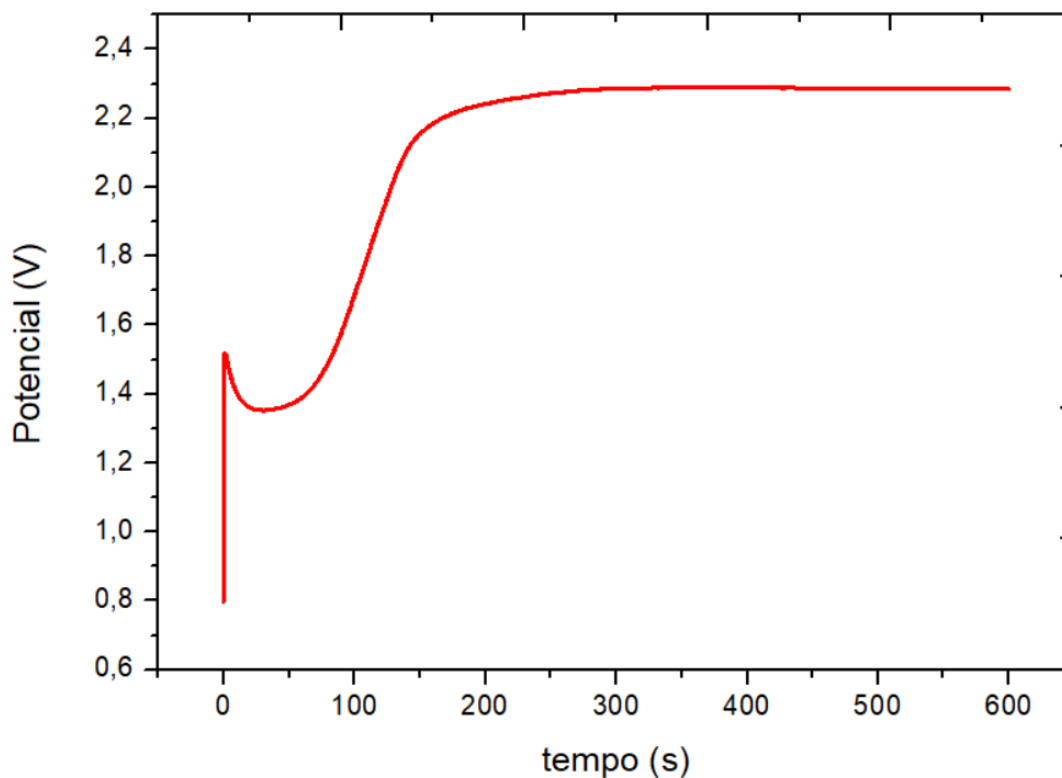


Figura 4.3 – Curva característica de potencial em função do tempo durante a produção de filmes finos produzidos por eletrodeposição galvanostática.

No início, observa-se uma diminuição do potencial medido, que caracteriza o processo de difusão que se estabelece no começo do processo de deposição do filme. A partir de um determinado momento, o filme fino de polianilina começa a se formar na superfície do substrato de FTO, aumentando sua resistência. Como a corrente do circuito é mantida constante, observa-se, então, o aumento do potencial. Quando o filme já atingiu sua espessura máxima, o potencial se estabiliza [15, 40].

Os filmes produzidos por *spin coating* foram produzidos na bancada que se apresenta a seguir:



Figura 4.4 – Bancada experimental utilizada para a produção de filmes finos de polianilina por *spin coating*, contendo o equipamento de *spin coating*, o motor, a bomba de vácuo e as pipetas utilizadas.

Em seguida, apresenta-se, respectivamente, o substrato de vidro/FTO utilizado, um filme produzido por eletrodeposição galvanostática e outro produzido por *spin coating*.

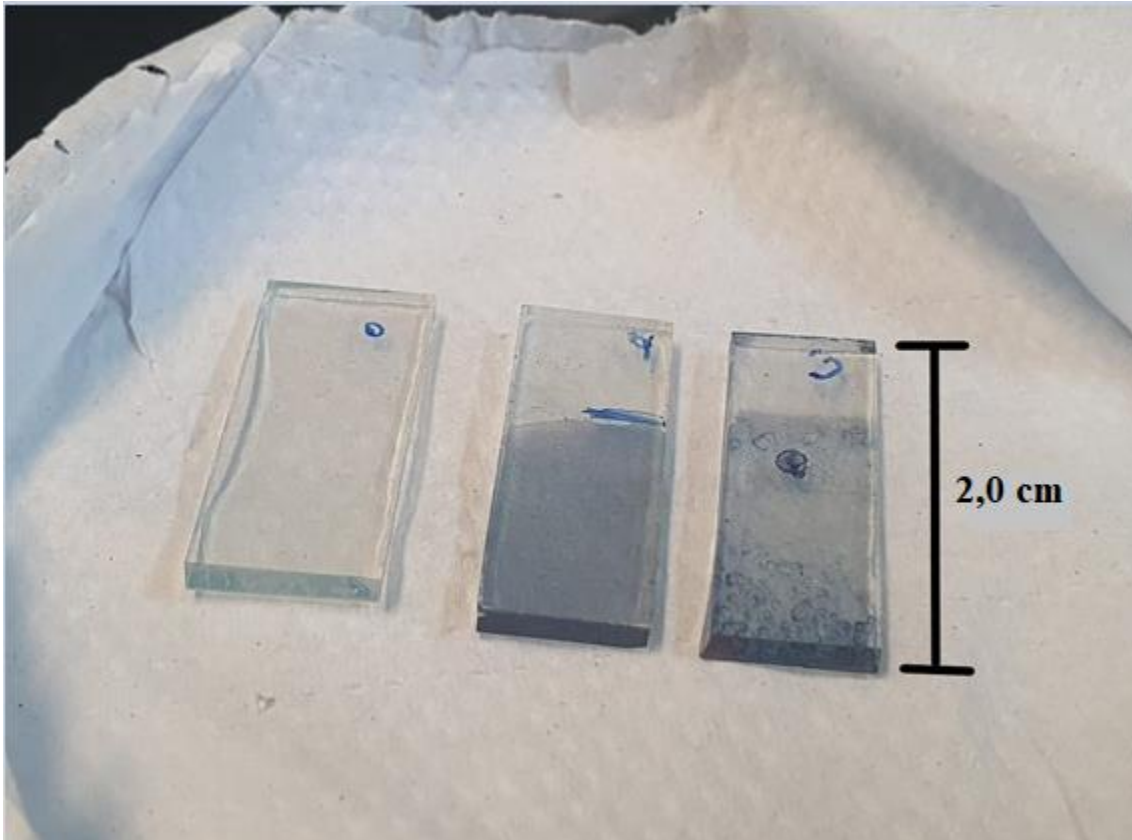


Figura 4.4 – Substrato de FTO, filme de polianilina produzido por eletrodeposição e filme de polianilina produzido por *spin coating*, respectivamente.

Por fim, apresenta-se a célula utilizada no processo de medida de pH com os filmes de polianilina, utilizando o sistema IA-EGFET.



Figura 4.5 – Bancada utilizada para a medida de pH utilizando filmes finos de polianilina em substrato de FTO e o sistema IA-EGFET.

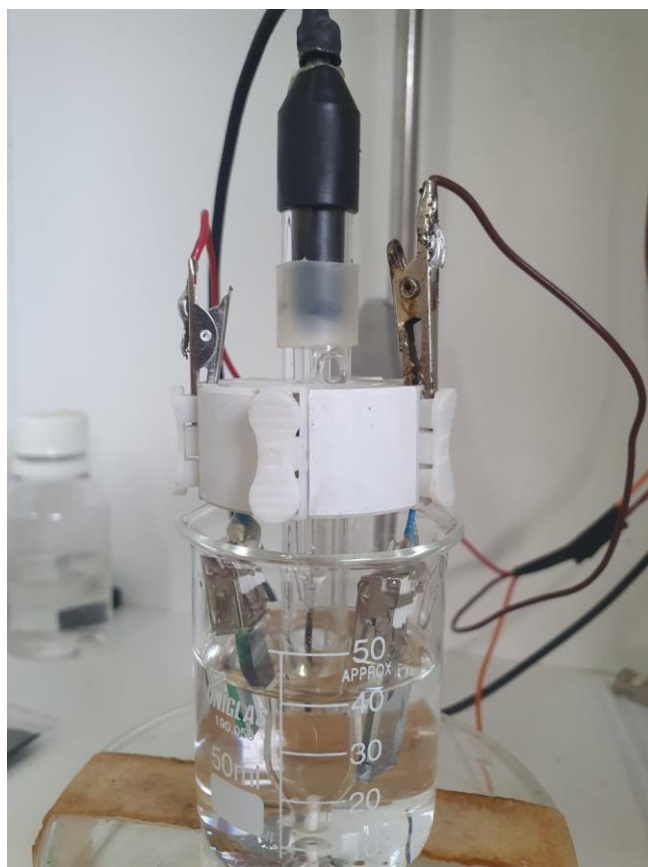


Figura 4.6 – Célula eletroquímica utilizada para medidas de pH utilizando filmes de polianilina em substrato de FTO e o sistema IA-EGFET.

## 4.1 Medidas de pH com filmes finos de PANI

Os dados obtidos para cada filme são apresentados como potencial em função do tempo para cada pH. Para cálculo da sensibilidade, utiliza-se a média aritmética do potencial medido nos últimos 10 segundos, isto é, os últimos dez pontos de cada curva.

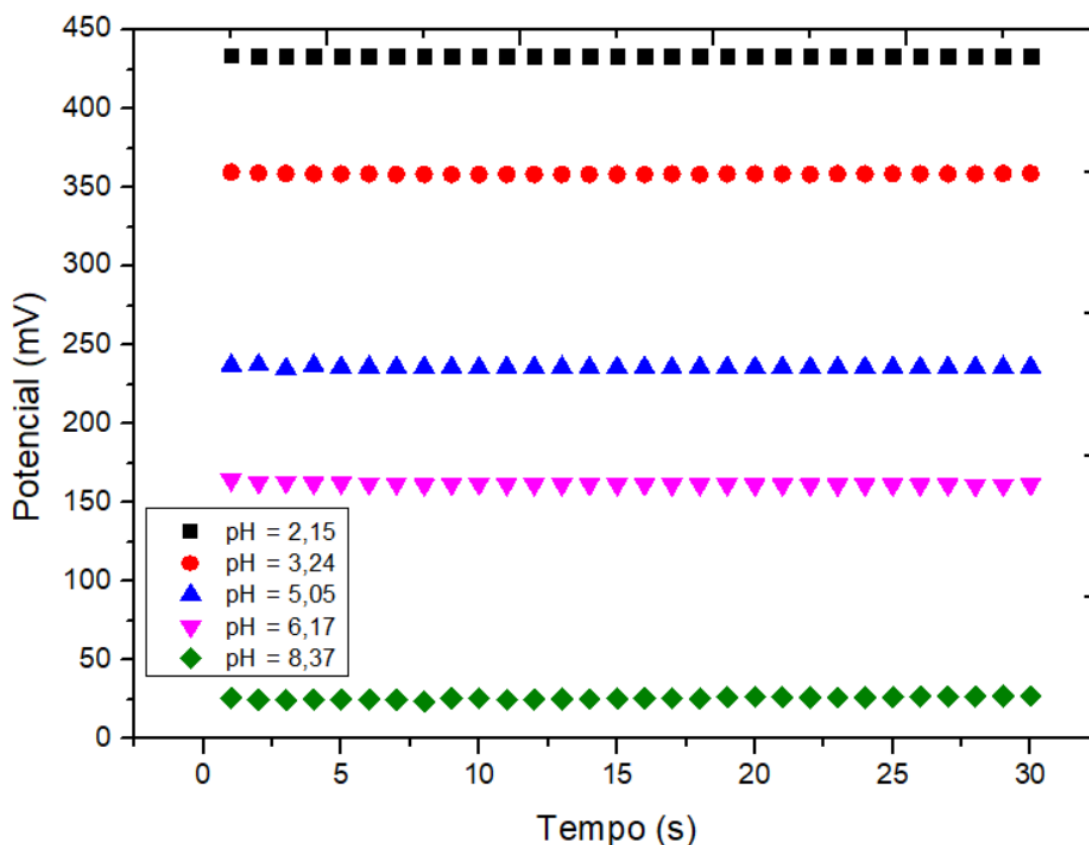


Figura 4.1.1– Medidas de potencial em função do tempo para diferentes valores de pH. As medidas foram feitas por 30 segundos, e iniciadas logo após filme sensível ser mergulhado em cada uma das soluções.

Observa-se no gráfico um comportamento extremamente estável do sensor ao longo do tempo, de forma que a média dos últimos dez segundos se mostra representativa. O sistema de medida apresenta, também, uma relação sinal ruído adequada, de forma que medidas de potencial elétrico para diferentes valores de pH não se confundem ao longo do tempo.

Os resultados a seguir mostram as medidas de pH feitas com quatro amostras, antes da eletrodeposição de PANI, apenas com os filmes finos FTO.

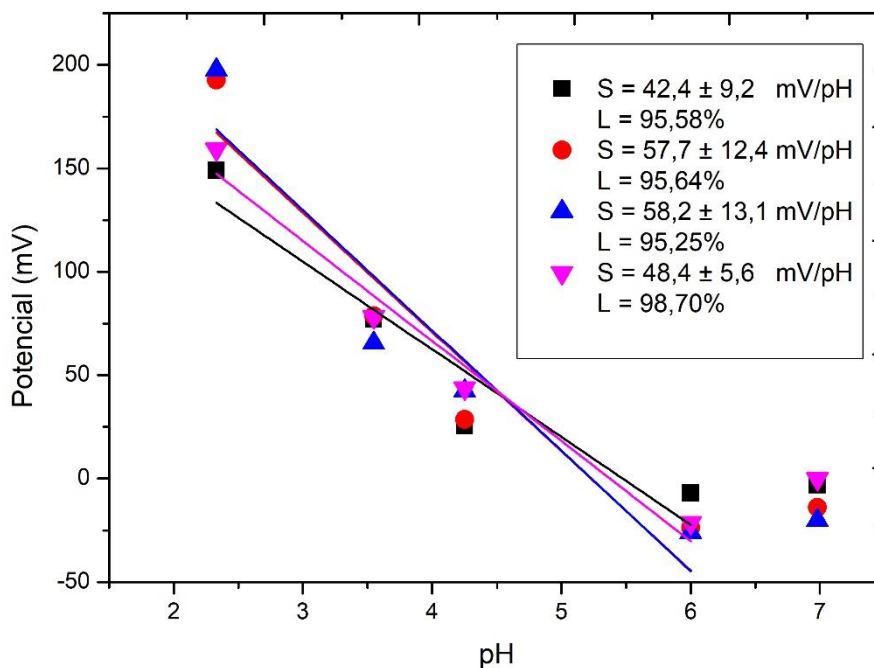


Figura 4.1.2 – Sensibilidade (S) e linearidade (L) dos filmes FTO para medições de pH

Para filmes somente com FTO, a faixa de operação considerada linear foi do pH 2 ao 6. Houve uma variação significativa de resposta entre os filmes, indicando um problema de reprodutibilidade do sensor, o que talvez possa ser entendido a partir do processo de produção dos filmes de FTO, cortados em pedaços de regiões diferentes de uma grande placa, onde são inicialmente produzidos. Dessa forma, os filmes da borda da placa tendem a apresentar comportamentos diferentes dos filmes do centro. Os potenciais medidos oscilaram entre -50 mV e 200 mV, considerados baixos quando em comparação com sensores desenvolvidos com outros materiais depositados sobre FTO, como a polianilina [15, 18, 40].

Após a produção do filme de polianilina depositado em substrato de FTO por eletrodeposição galvanostática, foram obtidos os seguintes resultados.



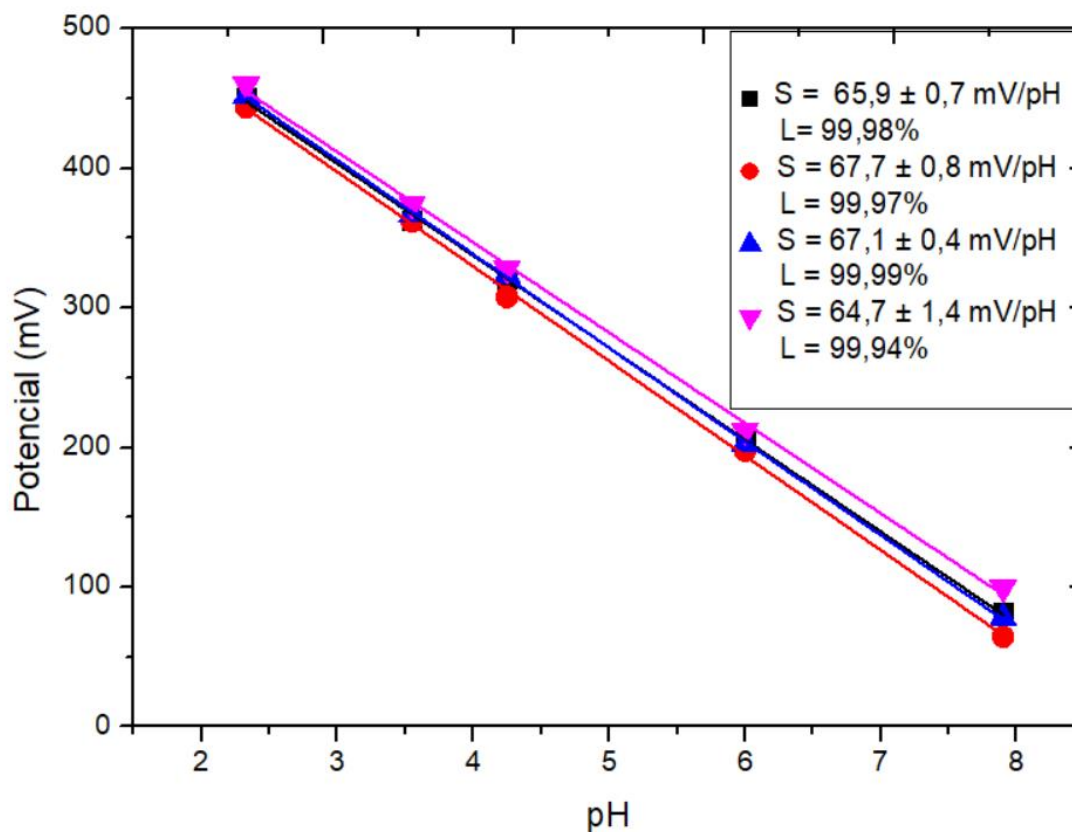


Figura 4.1.2 – Sensibilidade (S) e linearidade (L) dos filmes de polianilina produzidos por eletrodeposição em substrato de FTO para medições de pH

Claramente, com o filme fino de PANI depositado no substrato de FTO, há um aumento significativo na sensibilidade, linearidade, faixa de operação e reprodutibilidade do sensor, bem como amplitude do sinal elétrico mensurado.

Com a polianilina, os resultados mostraram-se bem mais controlados e reprodutíveis, sendo possível atribuir esse comportamento à presença do polímero. O sinal elétrico, nesse caso, variou de 50mV a 450mV, consideravelmente maiores do que o observado anteriormente, sem o polímero. Vale ressaltar que os resultados estão de acordo com o que já foi discutido na literatura [15, 18, 40].

Por fim, com os filmes produzidos por *spin coating*, foram obtidos os seguintes resultados:

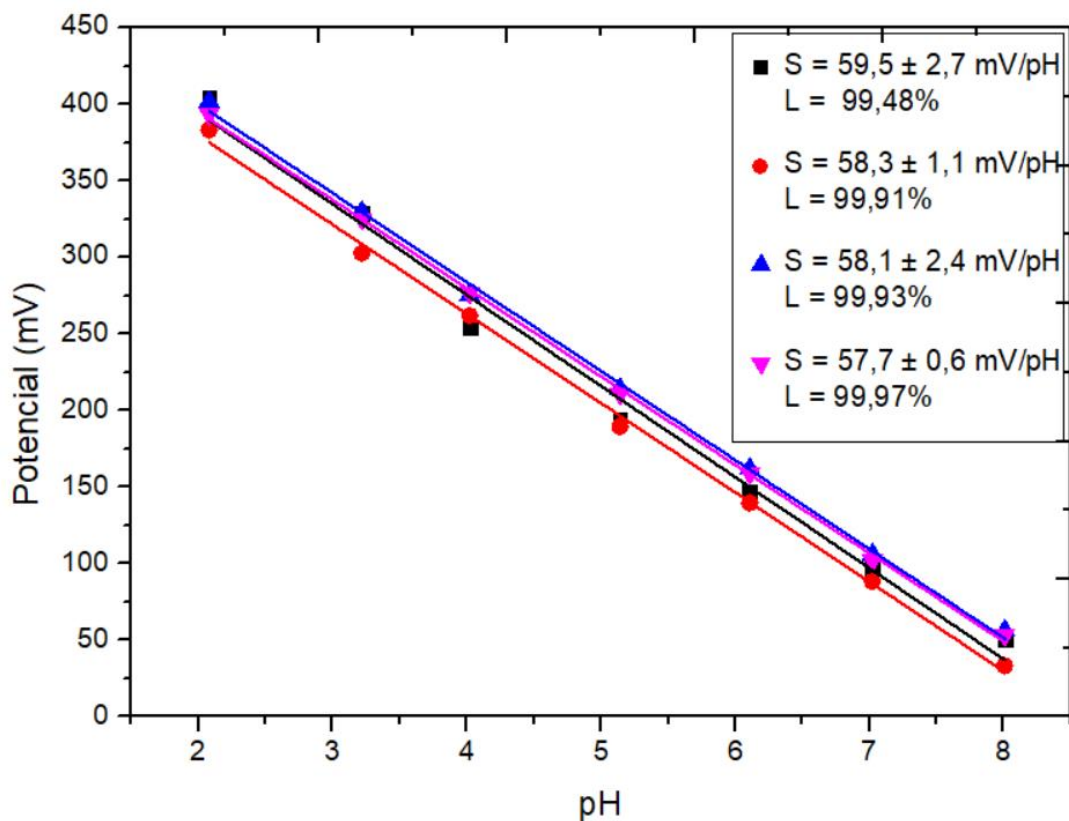


Figura 4.1.3 – Sensibilidade (S) e linearidade (L) dos filmes de polianilina produzidos por *spin coating* em substrato de FTO para medições de pH.

Observa-se novamente que, com a presença do filme fino de polianilina produzido pela técnica de *spin coating*, há uma melhora significativa em todos os parâmetros do sensor, fato também observado nos filmes produzidos por eletrodeposição, caracterizando, portanto, como um efeito da polianilina, independente da forma de produção do filme fino. A sensibilidade, no entanto, apresenta-se maior nos filmes produzidos por eletrodeposição.

Para comparar os parâmetros dos três conjuntos de medidas realizados nessa etapa, fez-se as seguintes análises entre os filmes produzidos e as respectivas sensibilidades e linearidades médias obtidas.

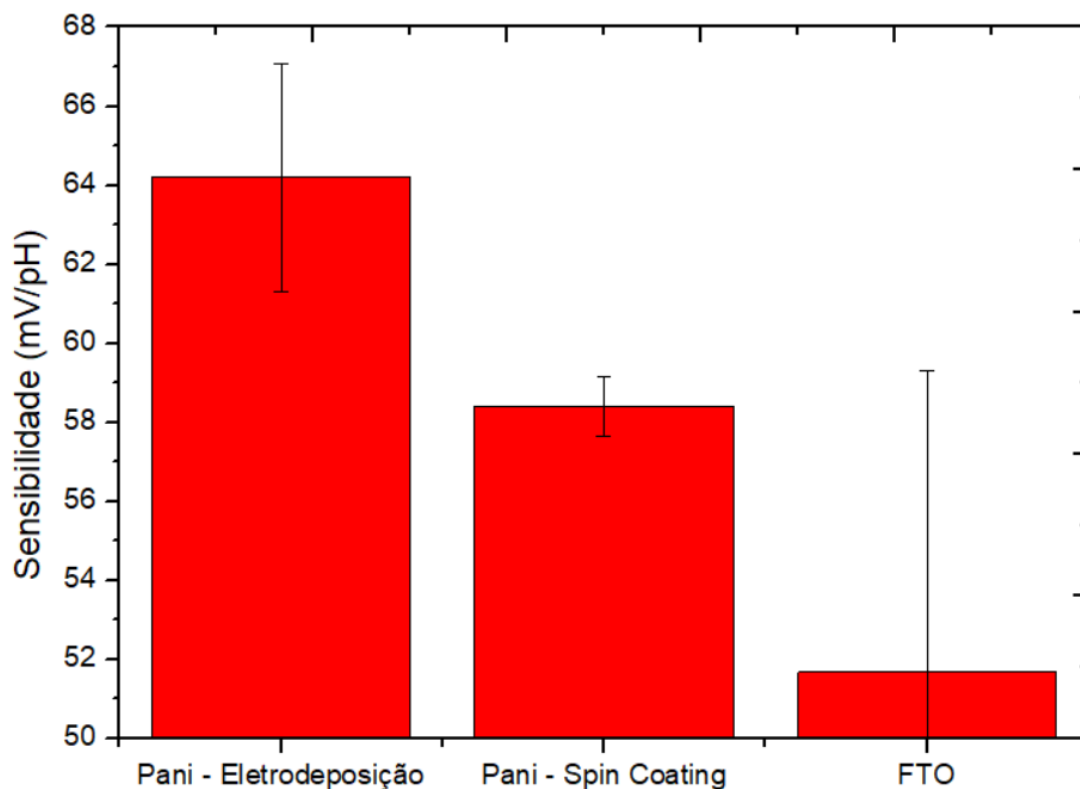


Figura 4.1.4 – Sensibilidade média obtida para cada conjunto de filmes em função da técnica utilizada em sua fabricação.

Oberava-se que tanto os filmes produzidos por eletrodeposição quanto os produzidos por *spin coating* apresentam uma sensibilidade média consideravelmente maior do que os filmes produzidos por FTO (64,20 mV/pH, 58,40 mV/pH e 51,67 mV/pH, respectivamente), bem como um erro experimental menor, indicando maior reprodutibilidade e repetitividade dos sensores produzidos, consolidando a importância da polianilina como elemento sensível do sistema.

Comparando a técnica de eletrodeposição com a de *spin coating*, observa-se que os filmes produzidos por *spin coating*, com solvente orgânico, isto é, sem água, apresenta uma sensibilidade extremamente próxima ao limite de Nernst (59 mV/pH), mas ainda com valor inferior, apresentando, portanto, um comportamento nernstiano. Já os filmes produzidos por eletrodeposição, produzidos em meio aquoso, por sua vez, apresentam um comportamento supernernstiano. Trata-se, dessa forma, de um primeiro indício de que a hidratação exerce um papel importante na sensibilidade dos filmes finos de polianilina. Outro parâmetro importante a se avaliar é a área efetiva, posto que, por se tratar de técnicas de fabricação distintas, é possível que a forma de

fabricação influencie diretamente a estrutura da PANI, e conseqüentemente sua área efetiva. Para avaliar esses dois fatores, mais dados foram obtidos, e serão apresentados nas seções seguintes.

Analisando, agora, as linearidades, a partir do parâmetro  $R^2$ , temos:

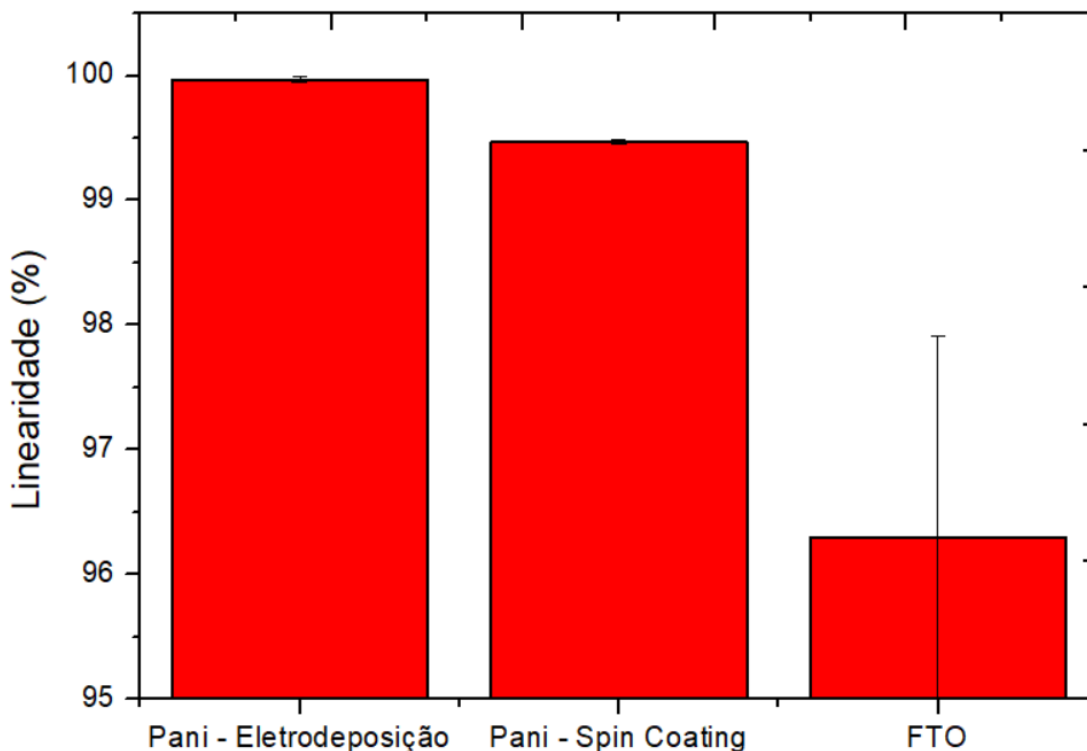


Figura 4.1.5 – Linearidade média obtida para cada conjunto de filmes em função da técnica utilizada em sua fabricação.

Todos os filmes apresentaram linearidades consideravelmente altas, no entanto, a barra de erro do conjunto de FTO indica a falta de reprodutibilidade desses filmes, bem como sua reduzida faixa operacional do pH 2 até o pH 6, o que compromete sua utilização como sensor. Já os filmes de PANI, em ambas as formas de produção, apresentam excelentes linearidade e reprodutibilidade, refletido na barra de erro mínima. Pela maior sensibilidade, recomenda-se a produção por eletrodeposição.

## 4.2 Medidas com aquecimento até temperatura final fixa

Para analisar a influência da hidratação superficial na sensibilidade do filme, 24 amostras foram utilizadas neste primeiro experimento, todas produzidas por eletrodeposição galvanostática. Não foram produzidas amostras por *spin coating* nesse momento por se tratar de uma análise cujo interesse é investigar, sobretudo, a presença de água na superfície do filme, o que deveria ser menos significativo nos filmes feitos por *spin coating*, posto que o solvente utilizado na produção do filme, o DMF, é um solvente orgânico. Os filmes produzidos por eletrodeposição, além de apresentarem maiores sensibilidades, são produzidos em meio aquoso.

Os filmes foram colocados no forno quando este já se encontrava à 110°C, sendo mantido nesta temperatura durante todo o experimento. Com as três primeiras amostras, a sensibilidade foi medida duas vezes seguidas, e pode-se observar que o processo de medição tem pouca influência na sensibilidade, que neste caso se manteve praticamente constante. Assim, pode-se afirmar que o processo de medição não degrada o filme e não diminui sua sensibilidade.

As amostras remanescentes foram aquecidas antes da segunda medição, e foi observado que em todos os casos houve uma diminuição significativa na sensibilidade. Em praticamente todos os filmes, que apresentaram comportamento superernstiano antes do aquecimento, as novas sensibilidades estavam abaixo do limite de Nernst após o aquecimento.

Em vermelho, destaca-se no gráfico o limite de Nernst, para facilitar a visualização da transição de comportamento dos filmes após o aquecimento.

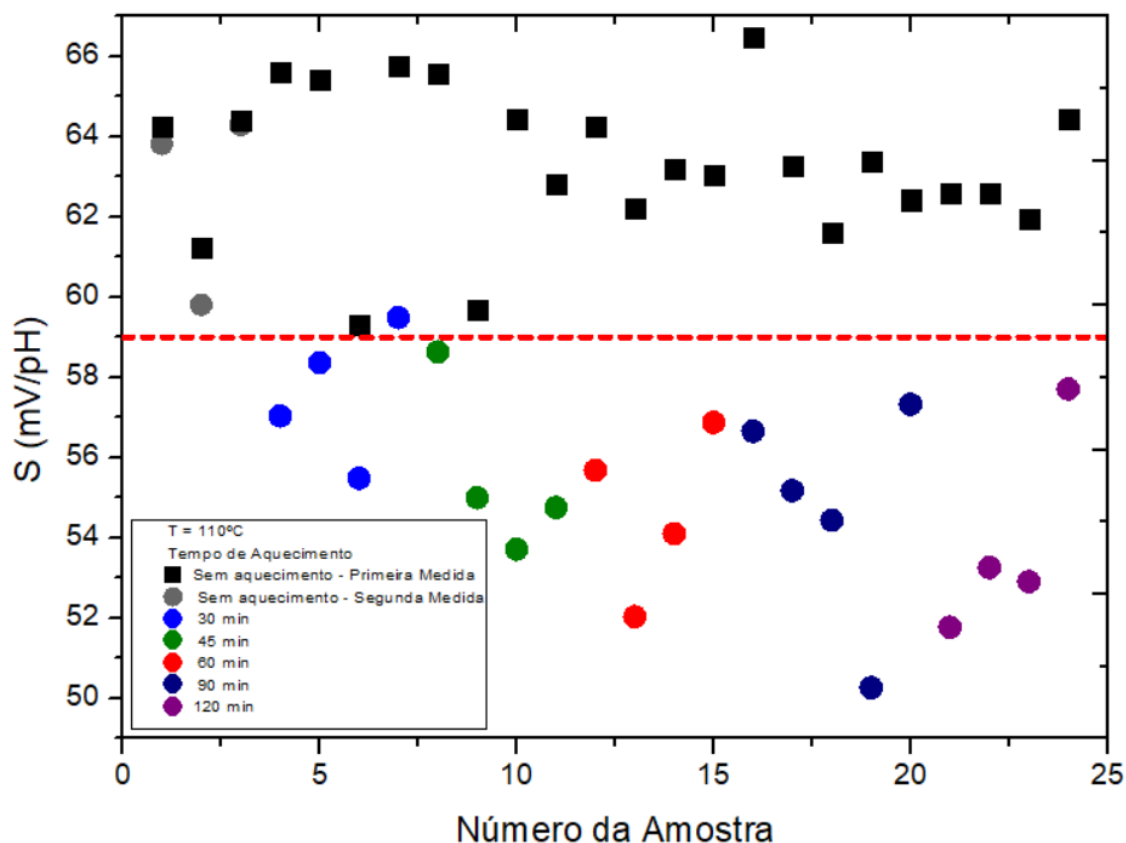


Figura 4.2.1 – Sensibilidade de cada filme antes e depois do processo de aquecimento, variando-se o tempo de aquecimento de cada filme.

Observa-se, aqui, que, antes do aquecimento, os filmes produzidos por eletrodeposição apresentavam uma sensibilidade média de 64,30 mV/pH. As medidas feitas de forma sequencial, sem aquecimento, demonstram pouca variação na sensibilidade, mantendo-se sempre acima do limite de Nernst, o que indica que o processo de medida não degrada o filme. A medida em que o filme é aquecido, no entanto, observa-se uma forte queda na sensibilidade dos filmes, passando para um comportamento abaixo do limite de Nernst, que se agrava com o aumento do tempo de aquecimento.

Representando graficamente o desvio relativo da sensibilidade (DRS) médio de cada conjunto de filmes em função do tempo de aquecimento, observa-se um crescimento em módulo que satura após sessenta minutos, indicando que, de fato, o grau de aquecimento do filme influencia a queda de sua sensibilidade até um determinado patamar, a partir do qual esse efeito não é mais observado, muito provavelmente devido ao limite da temperatura máxima do forno.

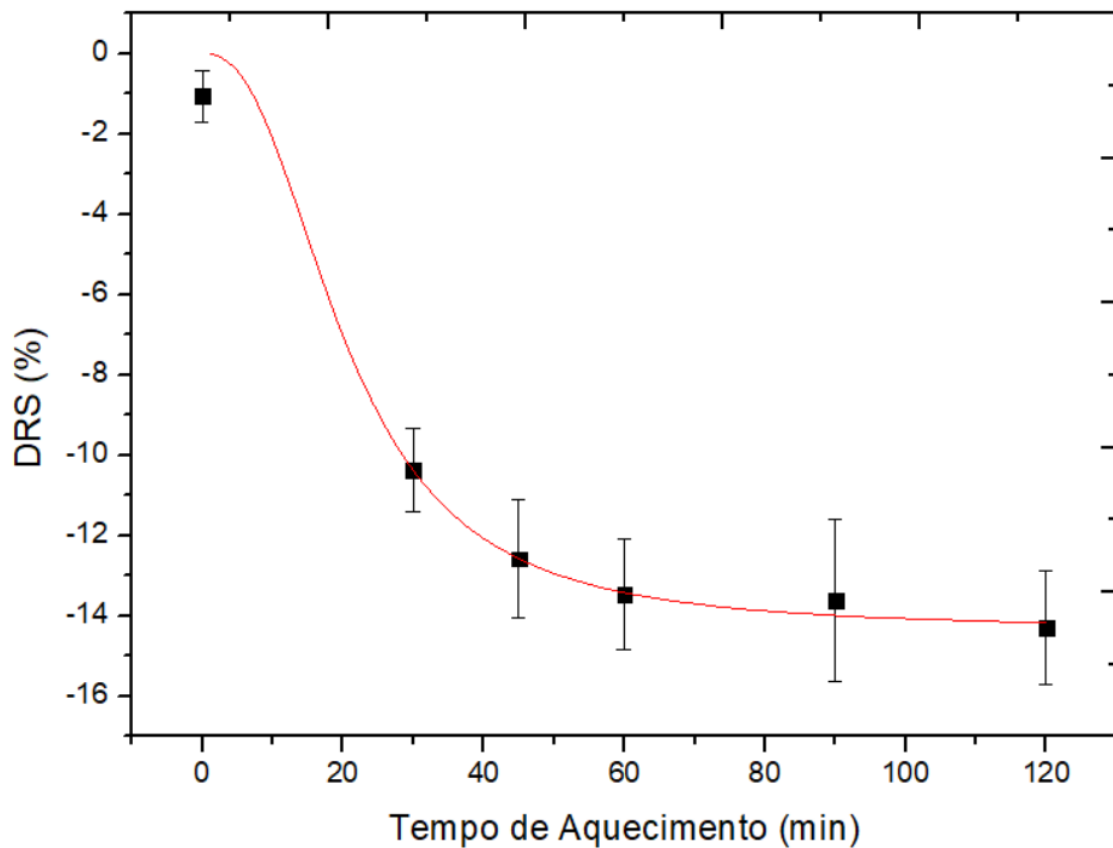


Figura 4.2.2 – DRS médio de cada conjunto de filmes em função do tempo de aquecimento ao qual o conjunto foi submetido.

O DRS é definido como:

$$DRS = \left( \frac{S_H - S_0}{S_0} \right) \cdot 100\% \quad (24)$$

Onde  $S_H$  e  $S_0$  são as sensibilidades depois e antes do aquecimento, respectivamente.

A curva obtida indica que o comportamento observado tende à uma estabilização para tempos longos de aquecimento, superiores a 45 minutos na temperatura avaliada, de 110°C. Dessa forma, os resultados podem indicar que, devido ao aquecimento, a água presente na superfície do filme passa pelo processo de difusão e evaporação, o que diminui a sensibilidade do filme gradualmente à medida em que o tempo de aquecimento aumenta, pois, uma maior quantidade de água é perdida.

A partir do momento em que toda a água presente na superfície já foi evaporada, a sensibilidade não decai mais, atingindo a saturação do gráfico. Nesse caso, a saturação do desvio da sensibilidade se dá em torno de 14,33%, conforme indica o ajuste dos dados.

### **4.3 Medidas com aquecimento até temperaturas finais diferentes**

Tendo observado que o aquecimento de fato exerce uma influência na sensibilidade dos filmes finos de PANI, a segunda etapa da investigação desse efeito consistiu em aquecer os filmes desde a temperatura ambiente até temperaturas maiores, e novamente foram feitas medidas de sensibilidade antes e após o aquecimento em diferentes temperaturas finais, registrando a sensibilidade em cada caso. Neste segundo experimento, 23 amostras foram produzidas por eletrodeposição galvanostática e 15 por *spin coating*. O aquecimento foi agora da temperatura ambiente até a temperatura final para cada filme.

Nos filmes produzidos por eletrodeposição, pode ser visto novamente que a maioria dos filmes, após o aquecimento, mudou de um regime superernstiano para uma sensibilidade abaixo do limite de Nernst, especialmente a partir de uma temperatura de 140 °C e superiores. Ao repetir a medida, sem aquecimento, não houve mudança significativa na sensibilidade, o que indica que a mudança da sensibilidade não se deve a degradação do filme durante o processo de medida.



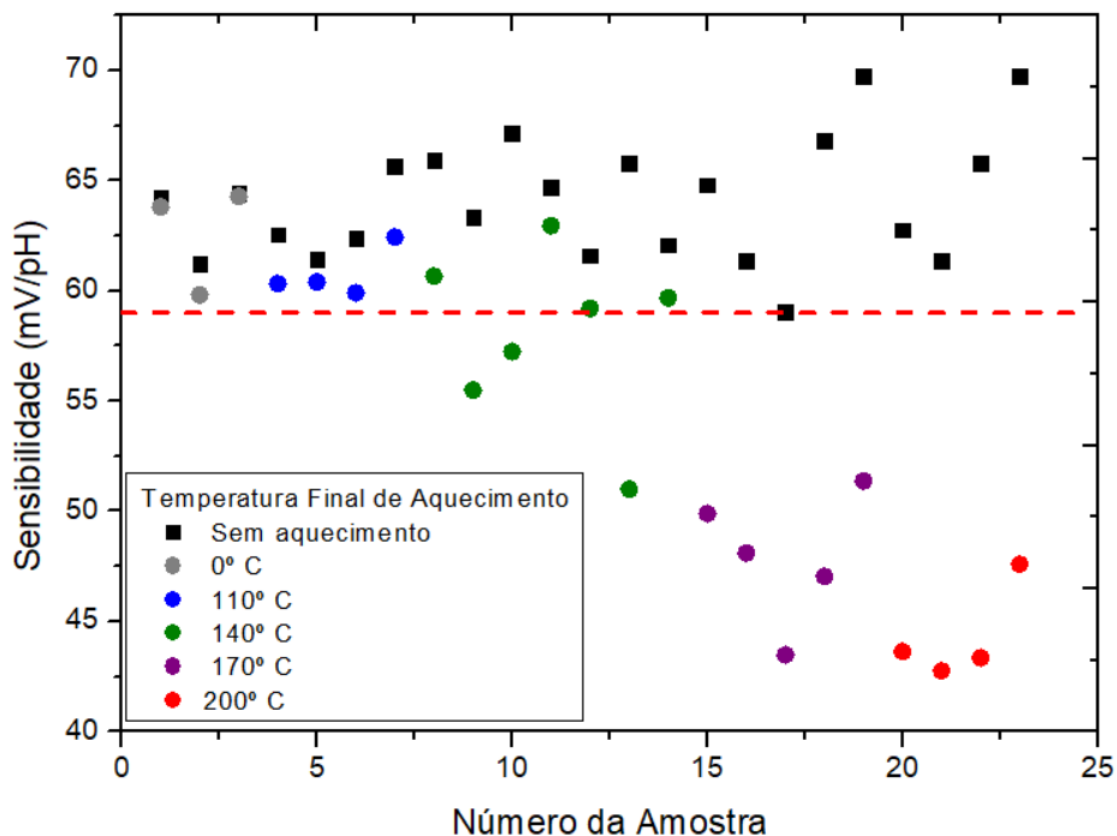


Figura 4.3.1 – Sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição em meio aquoso antes e depois do processo de aquecimento, variando-se o a temperatura final de aquecimento.

Cabe ressaltar que desvio observado a 110°C foi consideravelmente menor do que no experimento anterior, devido ao fato de que, no processo anterior, os filmes foram colocados no forno já pré-aquecidos nessa temperatura e lá permaneceram por um tempo determinado, enquanto, neste processo, os filmes foram colocados no forno à temperatura ambiente, e mantidos nele até essa temperatura, atingida após aproximadamente 25 minutos. Desta forma, o processo de aquecimento anterior foi consideravelmente mais intenso.

Aqui, no entanto, para as temperaturas acima de 140°C, observa-se um processo de intensa diminuição na sensibilidade, em maior escala do que havia sido observado no experimento anterior, podendo significar que, aquecendo até temperaturas maiores, mais água da superfície do filme é evaporada, e mais a sensibilidade do filme diminui. Deve-se considerar, também, a possibilidade de que aquecimento do filme até maiores temperaturas pode influenciar a estrutura do filme polimérico e

---

degradar a amostra de forma significativa [71 - 75], o que poderia resultar em uma diminuição de sua sensibilidade.

Nesse cenário, o aquecimento tenderia a diminuir a sensibilidade dos filmes finos de polianilina de duas formas distintas, tanto na medida em que se observa a evaporação da água adsorvida em sua superfície, quanto ao degradar a amostra, provocar alterações estruturais e no estado de oxidação do polímero, comprometendo o mecanismo de sensibilidade da PANI.

Já nos filmes produzidos por *spin coating*, o desvio observado foi consideravelmente menor, um forte indicio de que é a perda de água durante o aquecimento que faz com que os filmes produzidos por eletrodeposição galvanostática sofram uma diminuição em sua sensibilidade, corroborando a relação entre hidratação da superfície e a sensibilidade dos filmes.

Em geral, mesmo antes do aquecimento, a sensibilidade dos filmes produzidos por *spin coating* mostrou-se sempre abaixo do limite de Nernst, tratando-se de um forte indicio de que o comportamento supernernstiano observado nos filmes por eletrodeposição em meio aquoso se deve a forma de fabricação do filme, o que corrobora a hipótese de que a formação de filmes finos em meios aquosos favorece o aparecimento de espécies hidratadas e essas, por sua vez, resultam em uma sensibilidade acima do limite de Nernst.

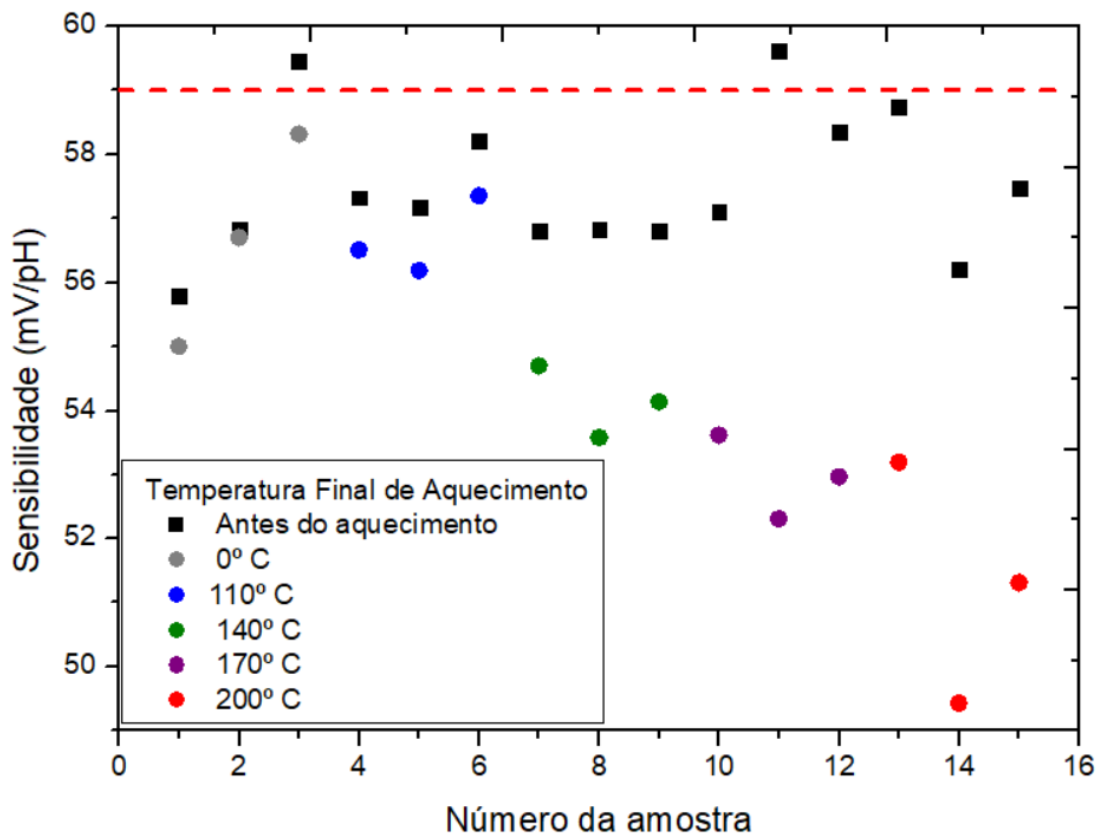


Figura 4.3.2 – Sensibilidade dos filmes produzidos por *spin coating* antes e depois do processo de aquecimento, variando-se o a temperatura final de aquecimento.

Representando o desvio relativo da sensibilidade em função da temperatura final de aquecimento, observamos novamente que o nível de aquecimento afeta diretamente a diminuição da sensibilidade.

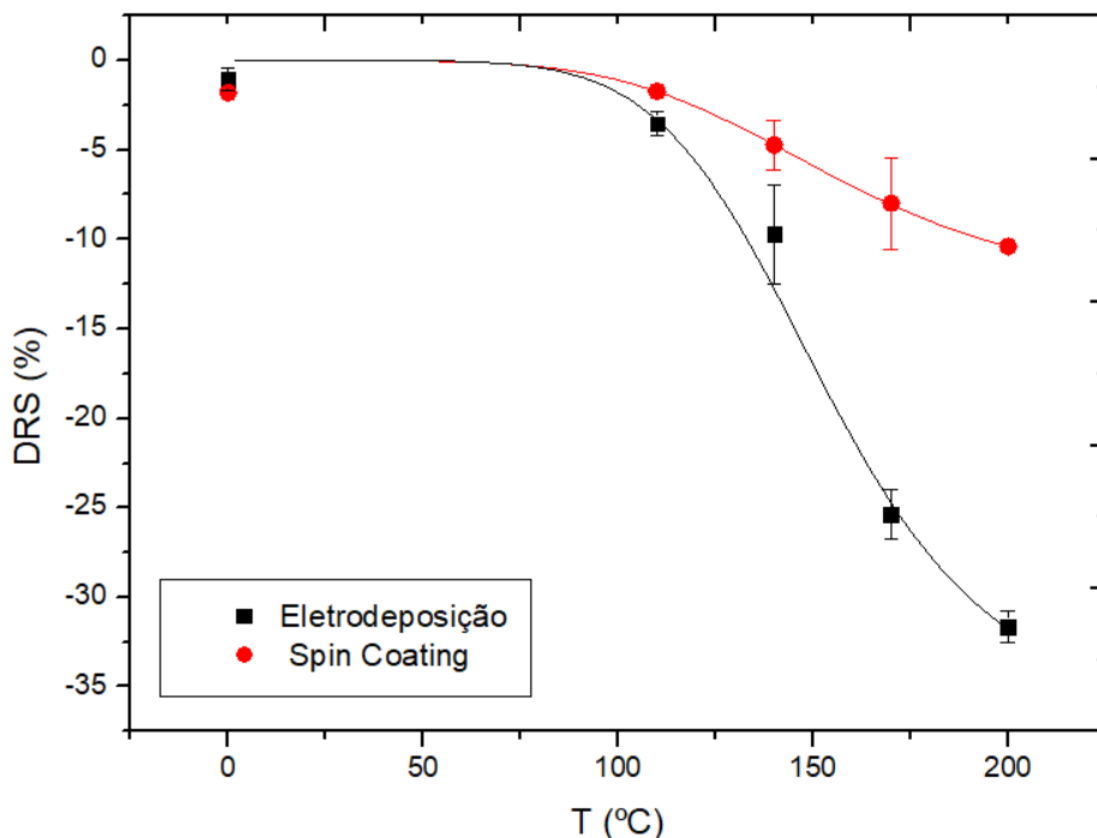


Figura 4.3.3 – Comparação do DRS médio de cada conjunto de filmes, produzidos por eletrodeposição e por *spin coating*, em função da temperatura final de aquecimento ao qual o conjunto foi submetido.

Para os filmes produzidos por eletrodeposição, nesse caso, o efeito na sensibilidade é ainda mais relevante. Filmes aquecidos até 200°C apresentam desvios na sensibilidade da ordem de 35%, indicando uma forte relação entre aquecimento e perda de sensibilidade. Esse desvio pode ser justificado tanto pela evaporação da água adsorvida na superfície do filme, quanto pela alteração da estrutura do polímero, alterando o mecanismo de sensibilidade da PANI à íons  $H^+$ . Já nos filmes produzidos por *spin coating*, conforme o discutido, o desvio é consideravelmente menor, reflexo da ausência de água em sua superfície. Na mesma temperatura, de 200°C, o desvio na sensibilidade chegou a apenas 10%.

O desvio observado nos filmes produzidos por *spin coating*, ainda que menores, não são desprezíveis, e não eram esperados, considerando-se a ausência de água no processo de produção do filme. É possível que esse efeito seja observado devido a incorporação de água do ambiente na amostra ou ainda a adsorção de outros

componentes químicos na superfície da amostra durante o processo de produção do filme, com consequência similar ao da água, de aumentar a sensibilidade dos filmes produzidos. Considera-se, também, a possibilidade de que altas temperaturas afetem o mecanismo de sensibilidade da PANI [71 - 75], o mesmo efeito observado nos filmes produzidos por eletrodeposição.

A temperatura máxima de 200°C se deu devido às limitações do forno utilizado nos experimentos. A temperatura final de aquecimento em função do tempo, que caracteriza o forno, está representada na figura a seguir:

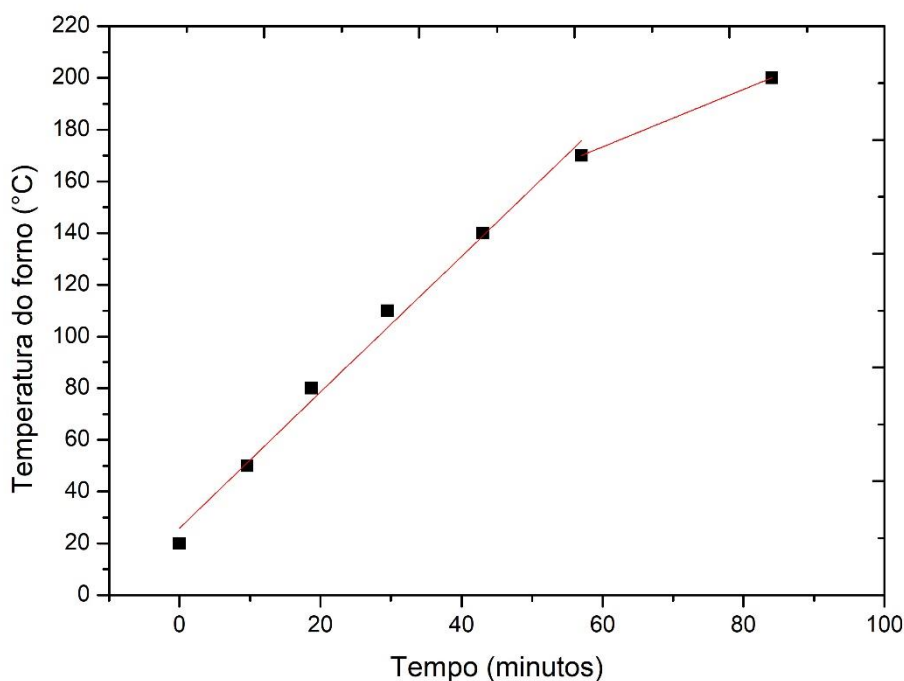


Figura 4.3.4 – Curva de aquecimento do forno utilizado nos experimentos.

Observa-se um comportamento linear até 180°C, com taxa de aquecimento de 2,6 °C/min. Se aproximando do limite do forno, no entanto, a taxa de aquecimento diminui para 1,1 °C/min. Nessa faixa, como a taxa de aquecimento foi estimada apenas com dois pontos experimentais, não foi possível determinar o erro associado a essa medida.

## 4.4 DSC e TGA

Finalmente, para relacionar o aquecimento e a consequente diminuição da sensibilidade à perda de água na superfície do filme, os experimentos TGA e DSC foram realizados em conjunto, em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, onde as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura final de 900 °C.

Para tal, foram produzidos filmes por eletrodeposição em meio aquoso, e os filmes foram devidamente raspados e agrupados em duas amostras contendo entre 3mg e 4 mg da PANI produzida. Optou-se por fazer o experimento apenas com filmes produzidos por eletrodeposição devido à maior influência do aquecimento em sua sensibilidade. Para as duas amostras produzidas, os seguintes dados foram obtidos.

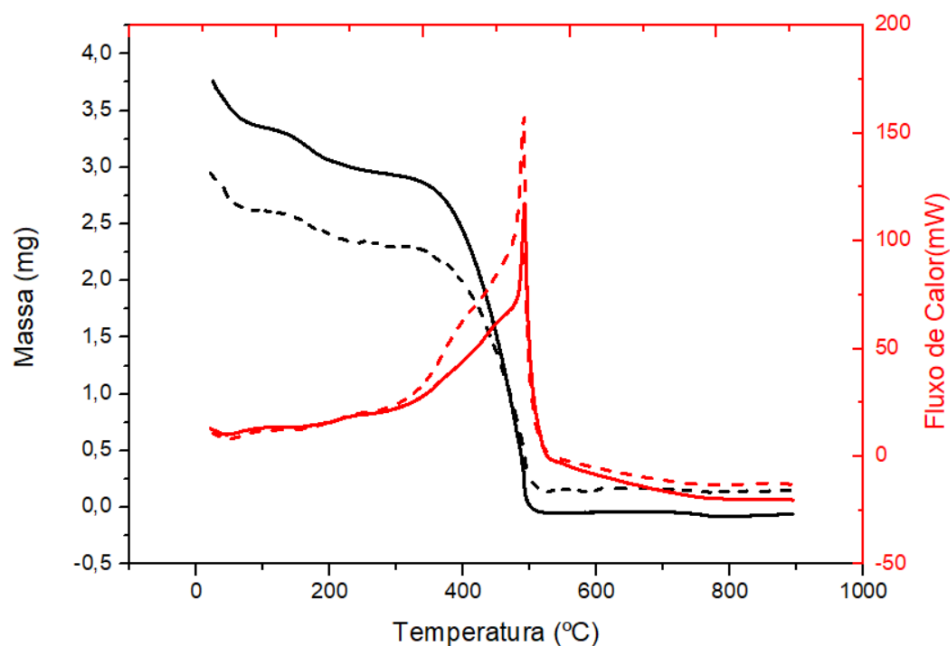


Figura 4.4.1 – Gráficos de DSC e TGA para duas amostras de polianilina produzida por eletrodeposição em meio aquoso.

Nesta duplicata, percebe-se que, na faixa de temperatura em que foi observado o desvio na sensibilidade (até 200°C), ocorre uma perda de aproximadamente 20% da massa, com um processo endotérmico associado indicado no gráfico por um fluxo negativo de calor, o que indica a ocorrência de um processo de evaporação.

Assim, o conjunto de resultados obtidos é forte indicativo para confirmar a hipótese de que o comportamento superernstiano de sensores produzidos por

eletrodeposição em meio aquoso está associado à hidratação superficial, uma vez que se observa, na mesma faixa de aquecimento, perda de massa associado à um processo endotérmico e diminuição na sensibilidade dos filmes.

Os dados também confirmam o apresentado na literatura [71] para a degradação de polímeros, que ocorre apenas em temperaturas próximas a 350°C, com forte processo exotérmico associado, que corresponde à quebra de ligações em cadeia do polímero.

Comparando a perda de massa observada nas temperaturas em que a variação de sensibilidade foi medida, pode-se observar que não existe correlação exata entre elas, pois mesmo com uma perda de massa significativa já em pequenas temperaturas, a sensibilidade diminui de forma significativa apenas em temperaturas mais elevadas.

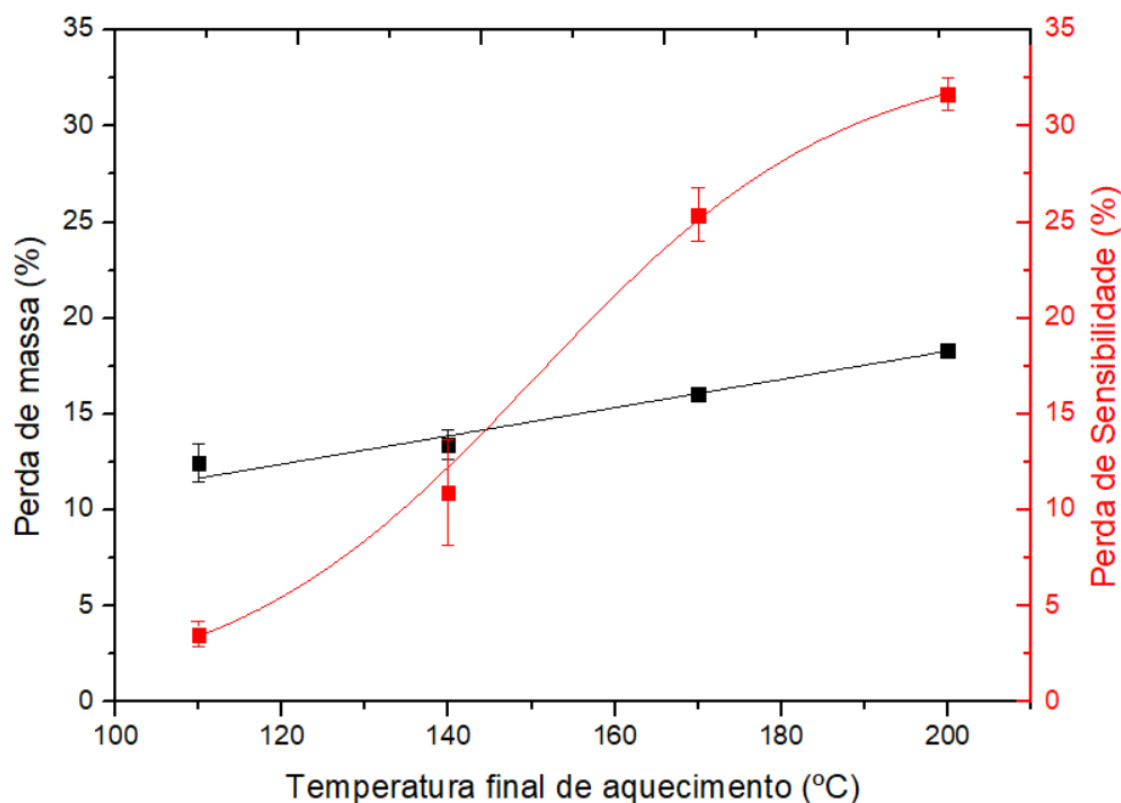


Figura 4.4.2 – Relação entre a perda de massa e a perda da sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição em função da temperatura final de aquecimento.

A interpretação do gráfico indica que, para temperaturas superiores à 180°C, ocorre uma forte queda na sensibilidade, enquanto a perda de massa continua a

crescer de forma menos expressiva. Esse comportamento se deve, provavelmente, à dois fatores. O primeiro deles é a ocorrência de um processo de difusão com gradiente do volume do filme para a superfície, de forma que moléculas de água do volume tendam a se deslocam para a superfície a partir do momento em que as moléculas de água adsorvidas na superfície passam pelo processo de evaporação, assumindo o lugar destas. Assim, o filme permanece relativamente hidratado durante o processo de difusão. Durante esse período a sensibilidade do filme varia pouco. A partir do momento em que as moléculas de água presentes no volume começam a se esgotar, e as presentes na superfície começam a reduzir de forma significativa, a sensibilidade finalmente começa a diminuir mais acentuadamente.

O segundo fator como já discutido, são as alterações na estrutura polimérica e degradação da amostra em maiores temperaturas, que podem afetar diretamente a sensibilidade, somando-se ao processo de evaporação da água. Nesse cenário, a sensibilidade diminuiria sem que necessariamente houvesse perda de massa, o que corroboraria a diferença do perfil de crescimento entre a perda de massa e a perda de sensibilidade.

Nesse sentido, pode-se entender, também, porque filmes aquecidos até as temperaturas de 140°C e 170°C apresentam também maior erro experimental a partir do momento em que são temperaturas de transição, uma vez que a variação da sensibilidade é muito particular de cada filme, dependendo da quantidade de água presente no volume de cada filme, bem como por se tratar das temperaturas em que as mudanças nas estruturas poliméricas começam a ocorrer, sobretudo a partir de 170°C

Finalmente, foram feitas medidas antes e depois do aquecimento, e novamente após um novo processo de eletrodeposição. A sensibilidade foi mensurada em cada etapa, e os resultados mostram que a sensibilidade inicial é recuperada. Inicialmente, a sensibilidade observada foi de  $64 \pm 2$  mV/pH. Após o aquecimento do filme até 200°C, o caso mais extremo, a sensibilidade caiu para  $49 \pm 3$  mV/pH. Após um novo processo de eletrodeposição sobre o mesmo filme, observou-se uma sensibilidade de  $67 \pm 2$  mV/pH.

Esses dados indicam que a hidratação da superfície realmente ocorre no processo de eletrodeposição. Ao realizar novamente o processo de eletrodeposição, produz-se um novo filme sobre o primeiro, que fora aquecido. O novo filme,



contendo água, aumenta novamente sua sensibilidade. Essa observação explica o maior efeito do aquecimento nesses filmes bem como sua maior sensibilidade em relação à filmes produzidos por *spin coating* conforme já discutido, pois os filmes produzidos por essa técnica possuem menor eventual hidratação.

## 4.5 Área Efetiva

Para o cálculo da área efetiva, foram obtidas as sensibilidades e as voltametrias cíclicas de doze novas amostras de filmes finos de PANI, produzidas em triplicata para cada uma das técnicas de fabricação estudadas.

As sensibilidades obtidas, de acordo com todos os procedimentos já descritos nas seções anteriores, são apresentadas na tabela a seguir:

Figura 4.5.1 – Relação entre o método de produção de cada conjunto de filmes de polianilina e sua sensibilidade média. A proporção utilizada nas técnicas de *spin coating* dizem respeito à razão entre as massas de PANI e do solvente DMF.

Método	Sensibilidade (mV/pH)
Eletrodeposição	64,4 ± 0,6
Spin Coating - 1:100	60,4 ± 0,8
Spin Coating - 1:200	59,9 ± 0,7
Spin Coating - 1:300	57,4 ± 0,9

Observa-se na tabela que os filmes produzidos por eletrodeposição continuam apresentando uma sensibilidade média maior do que aqueles produzidos por *spin coating*. Já para os filmes produzidos por *spin coating*, a sensibilidade diminui à medida em que diminui a proporção de PANI em relação ao solvente DMF, indicando que a maior concentração de PANI influencia positivamente a sensibilidade. A proporção de 1:100 é o limite prático desse experimento. Para proporções maiores de PANI em relação ao solvente, foi observado que a anilina não se polimerizou, e não foi possível a produção do filme fino por *spin coating*.

As voltametrias cíclicas seguem o padrão apresentado a seguir. Para os filmes produzidos por eletrodeposição, a voltametria cíclica obtida foi:

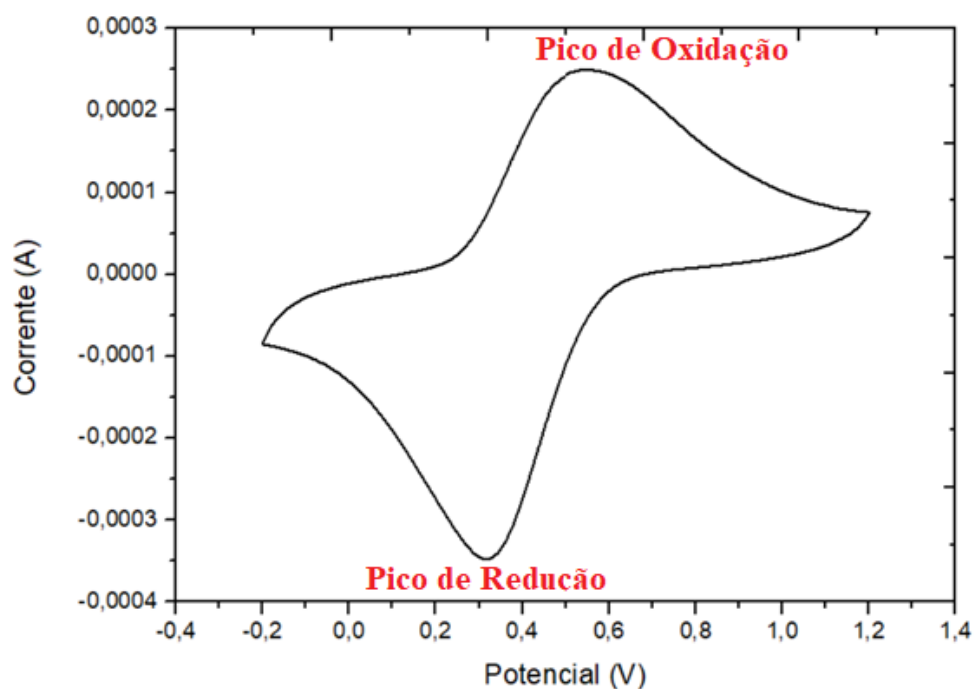


Figura 4.5.2 – Padrão de voltametria cíclica obtida para filmes produzidos por eletrodeposição.

Observa-se, de forma bem definida, os picos de oxidação e redução do filme. O mesmo foi feito para cada um dos filmes produzidos por eletrodeposição, e os picos de redução obtidos foram utilizados para estimar a área efetiva dos filmes produzidos, como será demonstrada a seguir.

Já para os filmes produzidos por *spin coating*, observou-se o seguinte padrão, comum a todos os filmes produzidos por essa técnica.

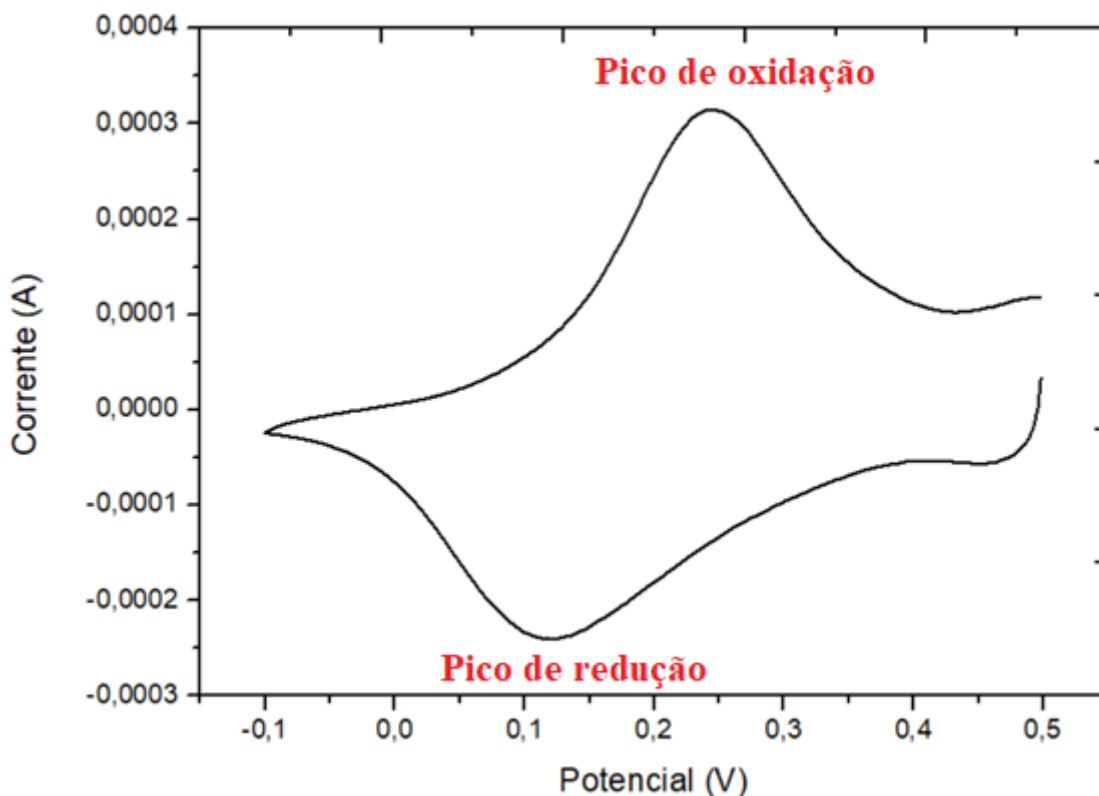


Figura 4.5.3 – Padrão de voltametria cíclica obtida para filmes produzidos por *spin coating*.

Essa amostra em particular refere-se a um filme produzido com proporção 1:200, mas devido à similaridade, as demais foram suprimidas. Observa-se como única variação significativa, a altura e a largura dos picos de oxidação e redução.

Para o cálculo da área efetiva, foram utilizados como base os trabalhos apresentados em [57 - 60]. Quando integramos o pico de redução de uma voltametria cíclica, obtemos um valor, denominado aqui como fator A:

$$A = \int IdV \quad (25)$$

Dividindo pela velocidade de varredura ( $v$ ) e pela constante de Faraday ( $F$ ), temos:

$$N = \frac{1}{v \cdot F} \cdot A \quad (26)$$

Analisando as unidades, obtemos:

$$[N] = \frac{s \cdot \text{mols de eletrons}}{V \cdot C} \cdot V \cdot \frac{C}{s} \quad (27)$$

$$[N] = \text{mols de eletrons} \quad (28)$$

Dessa forma, calculando a constante N a partir da integral do pico de redução, será obtido o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução da interface entre o filme e a solução, que é diretamente proporcional à área efetiva do filme [57 - 60]. Para comparar duas áreas efetivas distintas, fazemos:

$$\frac{N1}{N2} = \frac{A1}{A2} = \frac{\beta \cdot Aef1}{\beta \cdot Aef2} = \frac{Aef1}{Aef2} \quad (29)$$

Onde A1 e A2 são as integrais dos picos de redução de dois filmes distintos, e  $\beta$  é constante de proporcionalidade entre o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução da interface entre o filme e a solução (N) e a área efetiva do filme ( $A_{ef}$ ). Define-se,  $\beta$ , então, como:

$$\beta = \frac{A_{ef}}{N} \quad (30)$$

Calculando-se, portanto, a integral do pico de redução da voltametria cíclica de cada filme, e fazendo a razão entre a integral de dois filmes diferentes, obtemos a razão entre as áreas efetivas dos filmes, chamada aqui de Área Efetiva Relativa. Padronizando todas as medidas pela área dos filmes produzidos por eletrodeposição, foram obtidos os seguintes dados.

Figura 4.5.4 – Relação entre as formas de produção dos filmes e sua área efetiva normalizada.

Método	Área Efetiva Relativa
Eletrodeposição	1,000
Spin Coating - 1:100	0,504 ± 0,021
Spin Coating - 1:200	0,330 ± 0,039
Spin Coating - 1:300	0,262 ± 0,046

Observa-se que a técnica utilizada para a produção dos filmes finos influencia diretamente em sua área efetiva, de forma que os filmes produzidos por eletrodeposição apresentam uma área efetiva duas vezes maior que o filme produzido por *spin coating* na proporção de 1:100. Provavelmente isso deve-se ao fato de que, ao se produzir os filmes por eletrodeposição, formam-se estruturas nanométricas que

se acumulam em camadas, aumentando sua área superficial. Já nos filmes por *spin coating*, como a polimerização acontece antes da deposição do filme, o resultado observado são camadas suavizadas, compactas, e com menor área superficial total [61, 62].

A sensibilidade em função da área efetiva relativa entre os filmes é apresentada na figura abaixo. Os três primeiros pontos dizem respeito aos filmes produzidos por *spin coating*, enquanto o último ponto diz respeito a filmes produzidos por eletrodeposição.

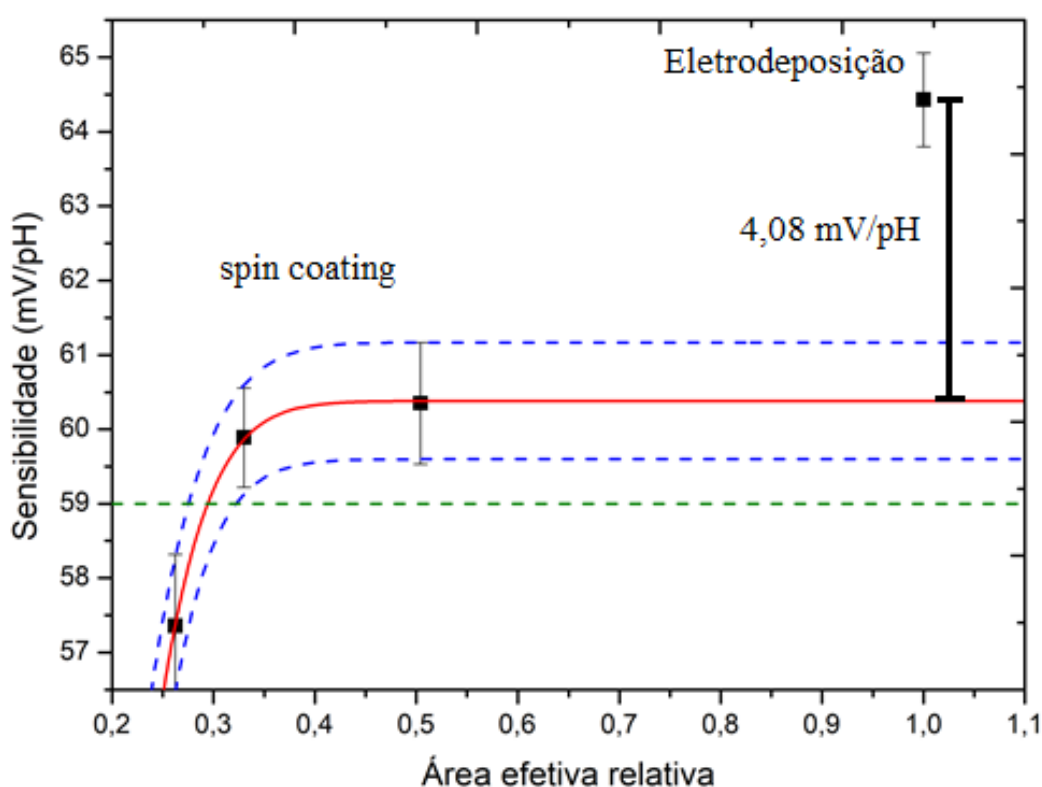


Figura 4.5.5 – Relação entre a sensibilidade média dos filmes produzidos e sua área efetiva normalizada. No gráfico, destaca-se o limite de Nernst em verde, a curva que relaciona a sensibilidade e a área efetiva relativa, em vermelho, e a margem de erro dessa curva em azul.

Pode-se notar que, nos filmes produzidos por *spin coating*, a sensibilidade cresce com o aumento da área efetiva do filme, mas tende a estabilizar em um valor acima, mas ainda próximo, do limite de Nernst, de 60,35 mV/pH. Pela quantidade de pontos experimentais, no entanto, não é possível garantir que não haja um

crescimento maior da sensibilidade em função do aumento da área. Dessa forma, é intuitivo considerar que o valor assintótico corresponde à menor contribuição possível da área no aumento da sensibilidade, mas as margens de erro do gráfico, que levam em consideração os erros experimentais, devem ser consideradas, fornecendo um intervalo de confiança de 95% para a contribuição da área efetiva na sensibilidade.

A contribuição da área efetiva do filme fino em sua sensibilidade pode ser representada por um fator  $S$ , sendo  $S$  a função que relaciona as duas variáveis. A partir da análise gráfica, espera-se que  $S$  esteja dentro do intervalo de confiança em torno do valor assintótico, considerado a contribuição mínima. Devido à falta de pontos experimentais, não é possível definir empiricamente a função exata que relaciona a área e a sensibilidade, apenas esboçar seu comportamento. Mais estudos de aprofundamento são necessários.

Já no filme produzido por eletrodeposição galvanostática observam-se área efetiva e sensibilidade significativamente maiores, bem acima do limite de Nernst: 64,43 mV/pH. Observa-se uma diferença de 4,08 mV/pH entre a sensibilidade assintótica para os filmes produzidos por *spin coating* e a sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição, sendo esta a contribuição máxima observada para a hidratação na sensibilidade dos filmes eletrodepositados.

Observa-se, portanto, ser possível atribuir o significativo aumento da sensibilidade à hidratação da superfície dos filmes, conforme já discutido nas seções anteriores, e a sua maior área efetiva, na medida em que, nessa seção, observou-se uma relação clara entre a área efetiva dos filmes e a sensibilidade dos mesmos. No entanto, é importante notar que ambos os fatores parecem coexistir simultaneamente, de forma a não ser possível identificar exatamente como cada um deles afeta a sensibilidade, apenas que ambos afetam ao mesmo tempo, visto que, ao alterar a técnica da produção do filme fino para eletrodeposição, a sensibilidade aumenta de forma significativa, assim como a área efetiva e a hidratação da superfície.

Foi demonstrado pelos experimentos realizados que, ao aquecer os filmes, as sensibilidades diminuíram, de forma a observar empiricamente, que, de fato, a hidratação exerce influência na sensibilidade. A maior área efetiva dos filmes produzidos por eletrodeposição pode exercer influência na sensibilidade à medida em que podem intensificar as reações químicas na interface com a solução, ou até

mesmo por oferecer mais espaço para acumular água adsorvida, podendo ambos os fatores estudados estarem correlacionados.

Cabe ressaltar, também, que seria de interesse deste trabalho produzir filmes por *spin coating* com área superficial maior, que se aproximassem da área dos filmes produzidos por eletrodeposição. No entanto, a proporção limite entre PANI e o solvente é 1:100, de forma que não foi possível realizar a comprovação experimental.

## 4.6 Modelo Teórico

Motivado pelos resultados, propomos um modelo mais amplo de sensores de pH, visando adaptar a máxima sensibilidade ao caso dos filmes hidratados. Para isso, definimos a razão de elétrons transferidos na reação de oxirredução por íons de hidrogênio, que deve ser introduzida na equação de Nernst de forma a adaptá-la para explicar o comportamento superernstiano de filmes finos hidratados. Essa razão é, em última análise, função da hidratação da superfície, uma vez que as reações de oxirredução dependem das espécies químicas presentes na interface. Variando as razões, varia-se também a razão de elétrons transferidos por íon de hidrogênio. Matematicamente, retomando a equação de Nernst já abordada:

$$\Psi = \Psi^0 - 2,3 \cdot \frac{\gamma}{n} \cdot \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (12)$$

Considerando, agora que o número de íons de hidrogênio na reação é diferente do número de elétrons transferidos, podemos definir, então:

$$\frac{1}{r} = \frac{\gamma}{n} \quad (31)$$

Onde  $r$  é a razão de elétrons transferidos por íon de hidrogênio. Dessa forma, obtemos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial pH} = -\frac{1}{r} \cdot 2,3 \frac{RT}{F} = -\frac{1}{r} \cdot 59,16 \text{ mV/pH} \quad (32)$$

Para  $1/r = 1$ , obtemos o limite de Nernst, quando, para cada íon de hidrogênio envolvido na reação, temos um elétron transferido. Quando  $1/r > 1$ , observamos o comportamento superernstiano.

Nesse contexto,  $1/r$  é uma característica do filme produzido, sendo, em última instância, reflexo da reação química que ocorre na interface entre o filme e a solução. Torna-se relevante tanto o material que compõe o filme, quanto a forma como ele foi produzido.

Os filmes de PANI, por exemplo, mostraram-se hidratados apenas quando produzidos por eletrodeposição galvanostática, pois a hidratação da superfície ocorre no processo de formação do filme. Nesse caso, temos  $1/r > 1$ , e um comportamento supernernstiano. Já nos filmes produzidos por *spin coating*, o filme produzido não se mostrou hidratado, posto que não houve variação da sua sensibilidade com o aquecimento, e sua sensibilidade se aproximou muito do limite de Nernst. Dessa forma, pode-se supor que, nesse caso, o valor de  $1/r$  se aproxime de 1.

Cabe ressaltar que outros fatores podem influenciar no processo de forma a diminuir a sensibilidade, de forma que o limite de Nernst, no caso ideal, corresponde à sensibilidade máxima. Dessa forma, as investigações feitas buscam explicar somente fatores que tornem a sensibilidade maior que o limite de Nernst.

Fatores que diminuem a sensibilidade podem não estar relacionados com a reação química, de forma que sensibilidades menores que o limite de Nernst podem não necessariamente serem representadas por um valor de  $1/r$  menor que 1.

Ao considerar, agora, o fator  $\eta$  relacionado a área efetiva do filme, pode-se escrever, portanto:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial pH} = -\eta \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{RT}{F} = -\eta \cdot \frac{1}{r} \cdot 59,16 \text{ mV/pH} \quad (33)$$

Onde  $\eta$  é a razão área efetiva relativa do filme, tomando como padrão uma área perfeitamente plana, sem qualquer inomogeneidade ( $\eta = 1$ ). Quanto mais inomogeneidades na superfície, maior será sua área efetiva, ou ainda, a razão área por volume da superfície do filme fino.

Considerando um filme desidratado, isto é, com  $1/r = 1$ , como por exemplo os filmes produzidos por *spin coating*, observaríamos um comportamento supernernstiano apenas se sua área efetiva relativa fosse maior que 1, isso é, se a superfície do filme fosse porosa e não perfeitamente plana. Nesse caso, portanto  $\eta > 1$  indicaria um comportamento supernernstiano. No entanto, novamente é discutido que sensibilidades menores que o limite de Nernst não necessariamente implicam em



um valor de  $\eta$  tal que  $\eta < 1$ , posto que existem outras causas que justifiquem uma sensibilidade abaixo do limite de Nernst.

Comparando a sensibilidade dos filmes produzidos com a sensibilidade de Nernst, em um sistema ideal, podemos definir um fator  $\lambda$  de proporcionalidade entre elas, tal que  $\lambda$  represente o aumento real da sensibilidade, tanto pela hidratação da superfície, quanto pelo aumento da área efetiva da mesma, em um sistema onde toda a energia química se transforme em elétrica. Podemos escrever, portanto:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial pH} = -\lambda \cdot \frac{RT}{F} = -\lambda \cdot 59,16 \text{ mV/pH} \quad (34)$$

Onde consideramos que:

$$\lambda = \eta \cdot \frac{1}{r} \quad (35)$$

Revisitando os dados apresentados nas figuras 4.2.2 e 4.3.2, pode-se obter o gráfico que relaciona o valor de  $\lambda$  em função do tempo de aquecimento para uma temperatura do forno fixa e em função da temperatura final de aquecimento.

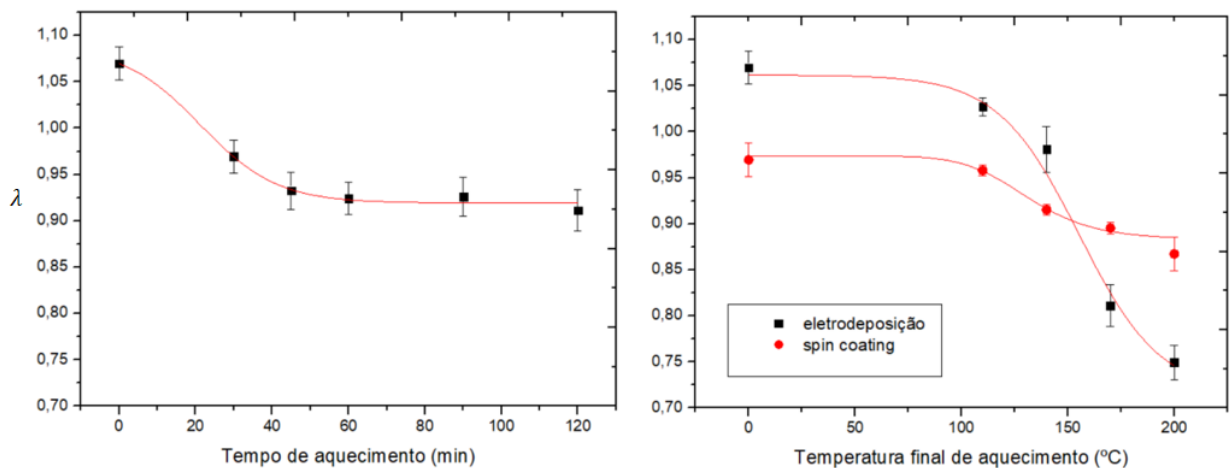


Figura 4.6.1 – Fator  $\lambda$  em função do tempo de aquecimento e da temperatura final de aquecimento.

Pode-se observar que a variação de  $\lambda$  em função do tempo de aquecimento atinge um valor mínimo próximo a 0,95 para a temperatura fixa de 110° C. Esse foi o

mesmo valor dos filmes inicial de  $\lambda$  para filmes produzidos por *spin coating*, ainda sem aquecimento, ou até mesmo após aquecidos até 110° C. É possível, portanto, que este seja o valor mínimo do parâmetro  $\lambda$  para filmes de polianilina sem água, a medida em que pode-se supor que, após duas horas de aquecimento à 110°C praticamente toda a água do filme já tenha evaporado, da mesma forma que os filmes produzidos por *spin coating* não tenham água adsorvida em sua superfície em quantidades significativas, e sua sensibilidade inicial já seja referente ao filme praticamente desidratado. A partir de temperaturas maiores de aquecimento, observa-se valores de  $\lambda$  ainda menores, o que corresponde à queda brusca de sensibilidade observada nos filmes produzidos por eletrodeposição galvanostática, e à queda não esperada na sensibilidade dos filmes produzidos por *spin coating*.

Com essas informações, é possível avaliar que valores de  $\lambda$  inferiores à 0,95, como os observados nos filmes aquecidos até 200°C (0,75 para os filmes produzidos por eletrodeposição e 0,87 nos filmes produzidos por *spin coating*) sejam reflexo de alterações na estrutura polimérica que afetem nos mecanismos de sensibilidade da PANI, e não necessariamente estejam relacionados à perda de água adsorvida na superfície do polímero.

Pode-se considerar que os dois efeitos observados estejam correlacionados, e a hidratação da superfície esteja relacionada de alguma forma, a uma maior área efetiva do filme, sendo  $\lambda$  um fator misto entre os dois efeitos. Para a análise precisa de como cada fator influencia, de fato, a sensibilidade, estabelecendo-se leis matemáticas que relacionem cada fator à variação da sensibilidade, mais estudos são necessários, fugindo ao escopo desse trabalho. O que é possível afirmar com os resultados apresentados é que, de fato, tanto a hidratação da superfície quanto a área efetiva influenciam diretamente na sensibilidade dos filmes produzidos, ainda que não seja possível explicar exatamente a influência exata de cada fator.

## 5. Conclusões

---

Nesse trabalho, foi possível concluir que filmes de PANI produzidos através de duas técnicas distintas, *spin coating* e eletrodeposição galvanostática, apresentam características distintas, como hidratação da superfície e área efetiva, e que essas afetam diretamente a sensibilidade dos filmes produzidos.

Filmes produzidos por eletrodeposição apresentaram, pela análise conjunta de todos os experimentos realizados, uma quantidade considerável de água em sua superfície. Observou-se que após o processo de aquecimento destes filmes, a água foi evaporada, fato comprovado pelos experimentos de DSC e TGA, e a consequência direta observada foi uma diminuição significativa na sensibilidade dos filmes. De forma complementar, filmes produzidos por *spin coating*, por serem produzidos em solvente orgânico, não apresentam água em sua superfície, fato corroborado à medida em que o aquecimento do filme resultou em pouca variação na sensibilidade do filme.

Concluiu-se, também, que, dentre os filmes produzidos pela técnica de *spin coating*, isso é, sem água, o aumento da área efetiva do filme proporcionou um acréscimo na sensibilidade, até um determinado patamar, superior ao limite de Nernst. Os filmes produzidos por eletrodeposição galvanostática, por sua vez, apresentaram área efetiva maior que os demais, sendo outro fator passível de explicar a maior sensibilidade dos filmes produzidos por essa técnica. Identificando, no entanto, a tendência à estabilização nos filmes produzidos por *spin coating*, torna-se mais provável que o acréscimo significativo na sensibilidade quando comparadas ambas as técnicas sejam causadas pela hidratação da superfície, embora seja possível que ambos os fatores estejam correlacionados e atuem em conjunto no aumento da sensibilidade dos filmes produzidos por eletrodeposição galvanostática em meio aquoso.

Com o conjunto de dados obtidos e experimentos realizados foi possível, por fim, definir dois novos parâmetros, a razão entre o número de elétrons transferidos por átomo de hidrogênio ( $r$ ) e a área efetiva relativa ( $\eta$ ) dos filmes, tornando possível

---

adaptar o modelo de Nernst de forma a contemplar também os sensores supernernstianos. Os dois parâmetros propostos estão relacionados tanto com o material utilizado para a produção do filme, quanto a técnica utilizada para tal, e combinados, produzem o fator  $\lambda$ .

Ao comparar os valores de  $\lambda$  em função do tempo de aquecimento e da temperatura final de aquecimento, foi possível observar que filmes que supostamente possuem pouca ou nenhuma água adsorvida em sua superfície apresentam um valor mínimo de  $\lambda = 0,95$ . Valores inferiores a esse limite, obtidos aquecendo os filmes produzidos a temperaturas ainda maiores, indicam que o aquecimento influencia de alguma forma a estrutura polimérica dos filmes, reduzindo a sensibilidade por outros efeitos que não sejam necessariamente a perda de água.

Dessa forma, por fim, foi possível realizar um estudo teórico e experimental sobre os dois principais parâmetros citados na literatura como responsáveis por influenciar a sensibilidade de filmes finos que apresentam comportamento supernernstiano, a hidratação da superfície de filmes finos produzidos por eletrodeposição em meio aquoso e a área efetiva do filme, com análise prática de como cada uma delas se relaciona com a sensibilidade dos filmes produzidos. Foi possível, inclusive, propor dois novos parâmetros para adaptar o modelo de Nernst para descrever o comportamento de sensores supernernstianos.

---

## 6. Referências Bibliográficas

---

- [1] Hunt, R. H. Importance of pH Control in the Management of GERD. *Archives of Internal Medicine*, 159(7), 649, 1999.
- [2] Rickard, R. W., Walter-Echols, G., Lawrence, L. J., e Dorough, H. W. Importance of pH in assessing the potential for nitrosocarbamate formation in the stomach. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 18(3), 325–333. doi:10.1016/0048-3575(82)90073-6, 1982.
- [3] Hsia, J., Kemper, E., Kiefe, C., Zapka, J., Sofaer, S., Pettinger, M., e Mason, E. (The Importance of Health Insurance as a Determinant of Cancer Screening: Evidence from the Women’s Health Initiative. *Preventive Medicine*, 31(3), 261–270, 2000.
- [4] Lowther, J., Robinson, M. W., Donnelly, S. M., Xu, W., Stack, C. M., Matthews, J. M., e Dalton, J. P. The Importance of pH in Regulating the Function of the *Fasciola hepatica* Cathepsin L1 Cysteine Protease. *PLoS Neglected Tropical Diseases*, 3(1), e369, 2009.
- [5] Aoi, W., e Marunaka, Y. Importance of pH Homeostasis in Metabolic Health and Diseases: Crucial Role of Membrane Proton Transport. *BioMed Research International*, 2014, 1–8, 2014.
- [6] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. BME-17, no. 1, pp. 70–71, 1970.
- [7] Luiz Roberto F. Fagundes Filho, “Módulos eletrônicos para a caracterização elétrica de EGFETs como sensores de pH,” Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2012.
- [8] Sekhar, P. K., Brosha, E. L., Mukundan, R., e Garzon, F. “Chemical Sensors for Environmental Monitoring and Homeland Security.” *The Electrochemical Society Interface*, 19(4), 35–40, 2010.

- [9] J. R. Stetter, W. R. Penrose, e S. Yao, “Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. S11–S16, 2003.
- [10] Glaucio Ribeiro Silva, “Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET,” Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- [11] P. Bergveld, “The impact of MOSFET-based sensors”, *Sensors Actuators*, vol. 8, no. 2, pp. 109–127, 1985.
- [12] Batista, P. D., e Mulato, M. Polycrystalline fluorine-doped tin oxide as sensing thin film in EGFET pH sensor. *J Mater Sci* 45, 5478-5481, 2010.
- [13] P. Bergveld, “Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 1–20, 2003.
- [14] S. M. Sze e K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [15] Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada / Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello; Orientador Marcelo Mulato. Ribeirão Preto, 2014.
- [16] Turyan, I., e Mandler, D. (1998). Two-Dimensional Polyaniline Thin Film Electrodeposited on a Self-Assembled Monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 120(41), 10733–10742.
- [17] J. van der Spiegel, I. Lauks, P. Chan, e D. Babic, “The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe,” *Sensors Actuators*, vol. 4, pp. 291–298, 1983.
- [18] Mello, H. J. N. P. D., Heimfarth, T., e Mulato, M. (2015). Influence of the physical–chemical properties of polyaniline thin films on the final sensitivity of varied field effect sensors. *Materials Chemistry and Physics*, 160, 257–263. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.04.034
- [19] E. M. Guerra, G. R. Silva, eM. Mulato, “Extended gate field effect transistor using V2O5 xerogel sensing membrane by sol–gel method,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 456–460, Feb. 2009.

- 
- [20] P. D. Batista, M. Mulato, C. F. de O. Graeff, F. J. R. Fernandez, e F. das C. Marques, "SnO<sub>2</sub> extended gate field-effect transistor as pH sensor," *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no. 2A, pp. 478–481, Jun. 2006.
- [21] J.-C. Chou, P.-K. Kwan, e Z.-J. Chen, "SnO<sub>2</sub> Separative Structure Extended Gate H<sup>+</sup>-Ion Sensitive Field Effect Transistor by the Sol–Gel Technology and the Readout Circuit Developed by Source Follower," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 11, pp. 6790–6794, 2003.
- [22] R. Zhao, M. Xu, J. Wang, e G. Chen, "A pH sensor based on the TiO<sub>2</sub> nanotube array modified Ti electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5647–5651, Aug. 2010.
- [23] E. J. Guidelli, E. M. Guerra, e M. Mulato, "V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> Mixed Oxide Films as pH-EGFET Sensor: Sequential Re-Usage and Fabrication Volume Analysis," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. N39–N44, Jan. 2012.
- [24] Y.-S. Chiu, C.-Y. Tseng, e C.-T. Lee, "Nanostructured EGFET pH Sensors With Surface- Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array," *IEEE Sensors J.*, vol. 12, no. 5, pp. 930–934, May 2012.
- [25] L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, e S.-K. Hsiung, "Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1, pp. 19–23, Feb. 2000.
- [26] P.-Y. Yang, J.-L. Wang, P.-C. Chiu, J.-C. Chou, C.-W. Chen, H.-H. Li, e H.-C. Cheng, "pH Sensing Characteristics of Extended-Gate Field-Effect Transistor Based on Al-Doped ZnO Nanostructures Hydrothermally Synthesized at Low Temperatures," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, no. 11, pp. 1603–1605, Nov. 2011.
- [27] P. D. Batista e M. Mulato, "ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 14, pp. 1–3, 2005.
- [28] S. M. Al-Hilli, M. Willander, A. Öst, e P. Strålfors, "ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 8, pp. 084304–084304–5, Oct. 2007.
- [29] M. H. Asif, S. M. U. Ali, O. Nur, M. Willander, C. Brännmark, P. Strålfors, U. H. Englund, F. Elinder, e B. Danielsson, "Functionalised ZnO-nanorod-based

selective electrochemical sensor for intracellular glucose,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 10, pp. 2205–2211, Jun. 2010.

[30] P.-Y. Yang, J.-L. Wang, P.-C. Chiu, J.-C. Chou, C.-W. Chen, H.-H. Li, e H.-C. Cheng, “pH Sensing Characteristics of Extended-Gate Field-Effect Transistor Based on Al-Doped ZnO Nanostructures Hydrothermally Synthesized at Low Temperatures,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, no. 11, pp. 1603–1605, Nov. 2011.

[31] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, e C. Tsintavis, “Polyaniline: A historical survey,” *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–182, Jun. 1990.

[32] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, e J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 783–810, Aug. 2009.

[33] K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, e E. I. Iwuoha, “Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 11859–11875, 2012

[34] T. Lindfors e A. Ivaska, “pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 531, no. 1, pp. 43–52, Aug. 2002

[35] Z. Ping, B. G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, e A. Neckel, “Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in-situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 1, pp. 121–129, Jan. 1997.

[36] A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, “Polyanilines: a novel class of conducting polymers,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 0, pp. 317–332, Jan. 1989.

[37] A. G. MacDiarmid, “‘Synthetic Metals’: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001.

[38] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, e V. M. Mirsky, “Conducting polymers in chemical sensors and arrays,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 614, no. 1, pp. 1–26, Apr. 2008.

[39] J. L. Bredas e G. B. Street, “Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers,” *Accounts Chem. Res.*, vol. 18, no. 10, pp. 309–315, Oct. 1985.

[40] Mello, H. J. N. P. D., e Mulato, M. (2018). Influence of galvanostatic electrodeposition parameters on the structure-property relationships of polyaniline



thin films and their use as potentiometric and optical pH sensors. *Thin Solid Films*, 656, 14–21.

[41] Farag, A. A. M., Ashery, A., e Rafea, M. A. “Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films. *Synthetic Metals*”, 160(1-2), 156–161, 2010.

[42] Janata, J., e Josowicz, M. (1997). Peer Reviewed: A Fresh Look at Some Old Principles: The Kelvin Probe and the Nernst Equation. *Analytical Chemistry*, 69(9), 293A–296A.

[43] Das, A., Ko, D. H., Chen, C.-H., Chang, L.-B., Lai, C.-S., Chu, F.-C., Lin, e R.-M. (2014). Highly sensitive palladium oxide thin film extended gate FETs as pH sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 199–205.

[44] Yiheng Qin, Hyuck-Jin Kwon, Matiar M. R. Howlader, e M. Jamal Deen, Microfabricated electrochemical pH and free chlorine sensors for water quality monitoring: recent advances and research challenges.

[45] Chung, H.-J., Sulkin, M. S., Kim, J.-S., Goudeseune, C., Chao, H.-Y., Song, J. W., e Rogers, J. A. (2013). Stretchable, Multiplexed pH Sensors With Demonstrations on Rabbit and Human Hearts Undergoing Ischemia. *Advanced Healthcare Materials*, 3(1), 59–68.

[46] Arida, H. , “Novel pH microsensor based on a thin film gold electrode modified with lead dioxide nanoparticles”, *Microchimica Acta*, 182(1-2), 149–156, 2014.

[47] Al-Hardan, N., Abdul Hamid, M., Ahmed, N., Jalar, A., Shamsudin, R., Othman, N., e Al-Rawi, H., “High Sensitivity pH Sensor Based on Porous Silicon (PSi) Extended Gate Field-Effect Transistor. *Sensors*”, 16(6), 839, 2016.

[48] Yao, P.-C., Chiang, J.-L., e Lee, M.-C., “Application of sol–gel TiO<sub>2</sub> film for an extended-gate H<sup>+</sup> ion-sensitive field-effect transistor”, *Solid State Sciences*, 28, 47–54, 2014.

[49] Huang, B.-R., Lin, J.-C., e Yang, Y.-K., “ZnO/Silicon Nanowire Hybrids Extended-Gate Field-Effect Transistors as pH Sensors”, *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), B78–B82, 2013.

[50] Alcarás, J. R., Mello, H. J. N. P. D., e Mulato, M, “Polyaniline Protonation and Deprotonation Process as the Main Mechanism for Ionic Field Effect Sensors”, *MRS Proceedings*, 1795, 41–46, 2015

- [51] Zehfroosh, N., Shahmohammadi, M., e Mohazerzadeh, S., “High Sensitivity Ion Selective Field Effect Transistors Using Nanoporous Silicon”, *IEEE, Electron Device Lett*, 31, 1056-1058, 2010.
- [52] R. M. V. Assumpção e T. Morita, *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização- preparação-purificação*. Edgard Blücher, Ed. da Universidade, 1968
- [53] A. M. Bonastre e P. N. Bartlett, “Electrodeposition of PANi films on platinum needle type microelectrodes. Application to the oxidation of ascorbate in human plasma,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 676, no. 1–2, pp. 1–8, Aug. 2010.
- [54] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, Eighth Edition edition. W. H. Freeman, 2010.
- [55] A. S. Sedra e K. C. Smith, *Microelectronic Circuits*, 6 edition. New York: Oxford University Press, 2009.
- [56] R. M. V. Assumpção e T. Morita, *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização- preparação-purificação*. Edgard Blücher, Ed. da Universidade, 1968
- [57] Trasatti, S., e Petrii, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 327(1-2), 353–376, 1992.
- [58] Doña Rodríguez, J. M., Herrera Melián, J. A., & Pérez Peña, J. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 2000,
- [59] Hoogvliet, J. C., Dijkma, M., Kamp, B., e van Bennekom, W. P. Electrochemical Pretreatment of Polycrystalline Gold Electrodes To Produce a Reproducible Surface, 2000.
- [60] Glaucio Ribeiro Silva, “Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET,” *Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto*, 2009.
- [61] Baba, A., Tian, S., Stefani, F., Xia, C., Wang, Z., Advincula, R. C., e Knoll, W. Electropolymerization and doping/dedoping properties of polyaniline thin films as studied by electrochemical-surface plasmon spectroscopy and by the quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562(1), 95, 2004
- [62] Zainal, M. F., Mohd, Y., e Ibrahim, R. Preparation and characterization of electrochromic polyaniline (PANi) thin films. *IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)*, 2013.

- [63] Bergveld, P. The operation of an ISFET as an electronic device. *Sensors and Actuators*, 1, 17–29, 1981.
- [64] Pullano, S., Critello, C., Mahbub, I., Tasneem, N., Shamsir, S., Islam, S., e Fiorillo, A. EGFET-Based Sensors for Bioanalytical Applications: A Review. *Sensors*, 18(11), 4042, 2018.
- [65] Cao, Y., Smith, P., e Heeger, A. J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Metals*, 48(1), 91–97, 1992.
- [66] MacDiarmid, A. ., Yang, L. ., Huang, W. ., e Humphrey, B. . Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 393–398, 1987.
- [67] Janata, J. Nernstian and non-nernstian potentiometry. *Solid State Ionics*, 94(1-4), 209–215, 1997.
- [68] Parizi, K. B., Yeh, A. J., Poon, A. S. Y., e Wong, H. S. P. Exceeding Nernst limit (59mV/pH): CMOS-based pH sensor for autonomous applications. *International Electron Devices Meeting*, 2012.
- [69] Monkman, A. P., e Adams, P. Optical and electronic properties of stretch-oriented solution-cast polyaniline films. *Synthetic Metals*, 40(1), 87–96, 1991.
- [70] Goldenberg, L. M. A Comparative Study of the Electrochemical Properties of Dip-Coated, Spun, and Langmuir-Blodgett Films of Polyaniline. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6), 1573, 1994.
- [71] Do Nascimento, G. M., Silva, C. H. B., e Temperini, M. L. A. Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 291–297, 2008.
- [72] Zhang, J., Liu, C., e Shi, G. Raman spectroscopic study on the structural changes of polyaniline during heating and cooling processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(3), 732–739, 2005.
- [73] Pereira da Silva, J. E., de Faria, D. L. A., Córdoba de Torresi, S. I., e Temperini, M. L. A. Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. *Macromolecules*, 2000.

---

[74] Bandgar, D. K., Khuspe, G. D., Pawar, R. C., Lee, C. S., e Patil, V. B. Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PANI) thin films. *Applied Nanoscience*, 4(1), 27–36, 2012.

[75] Li, Z. F., Kang, E. T., Neoh, K. G., e Tan, K. L. Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films. *Synthetic Metals*, 87(1), 45–52, 1997.