

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE PANI/PVS PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE DETECÇÃO DE AMÔNIA EM GALPÕES DE CRIAÇÃO AVÍCOLA

Mirela de C. Santos*, Fabrício A. dos Santos, Felipe P. Teixeira, Gislayne E. G. Conçalves, Andrea G. C. Bianchi, Rodrigo F. Bianchi

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto - MG
mirela@iceb.ufop.br

Nesse trabalho foram caracterizados óptica, elétrica e morfologicamente filmes ultrafinos de PANI/PVS para uso como elemento ativo de sensores de amônia. Os filmes automontados foram depositados entre microeletrodos metálicos formados por uma fina camada de NiCr recoberto com Au. Medidas de absorção na região do UV-VIS mostraram o crescimento linear dos filmes, enquanto a análise das imagens de microscopia de força atômica mostrou o aumento da rugosidade, do tamanho de grão e do tamanho da partícula com a espessura dos filmes. A caracterização elétrica *dc* evidenciou uma significativa mudança na resistência elétrica do sistema quando a espessura do filme tornou-se equivalente à espessura do eletrodo de NiCr. Esse efeito foi atribuído à alta resistência elétrica da interface NiCr-filme. A impedância complexa obtida foi típica de materiais sólidos desordenados, com influência da interface NiCr-filme em baixas frequências. Por fim, os filmes mostraram ainda aumento de resistência elétrica em cerca de três vezes quando expostos às condições ambientais de galpões de criação avícola ($[\text{NH}_3] < 50 \text{ ppm}$).

Palavras-chave: *camada-por-camada, propriedade elétrica, sensor, polímero eletrônico, dispositivo.*

Preparation and characterization of ultrathin PANI/PVS films for control the ammonia level in granges

In this work we investigated the optical, electrical and morphological properties of ultrathin PANI/PVS films as active material of ammonia sensor in a grange environment application. The layer-by-layer polymer films were deposited onto NiCr interdigitated microelectrode recovered with Au (NiCr/Au) line arrays. The buildup of the multilayers was monitored at each deposition step by UV-VIS spectroscopy while the atomic force microscopy (AFM) was employed to monitor the change in the roughness, in the grain and particle sizes. We observed a significant change in the *dc* conductivity when the thickness of the films was nearly the NiCr layer. This effect is attributed to the higher interfacial electrical resistance between NiCr and the polymer film, compared to the resistance of the Au-film interface and polymer bulk. The alternating conductivity of the polymer was typical of solid disordered materials, under the influence of the NiCr electrode at low frequencies. The electrical sensibility of the system under the exposition of ammonia gas reveals PANI/PVS films as a feasible active element for use in grange environment control system.

Keywords: *layer-by-layer, electrical properties, sensor, electronic polymer, device.*

Introdução

A partir de meados da década de 1970, com a descoberta das propriedades condutivas do *trans*-poliacetileno [1], polímeros começaram a ser utilizados em diversos dispositivos eletrônicos, passando de materiais passivos (isolantes) para ativos [2]. Desde então, inúmeros polímeros condutivos passaram a ser fabricados e seus dispositivos eletrônicos bastante explorados e estudados devido, principalmente, às suas facilidades de preparação e de manufatura aliadas às suas versáteis propriedades ópticas, elétricas e mecânicas, bem como aos seus baixos custos de fabricação e altas durabilidade e eficiências ópticas e/ou elétricas. Entretanto, o curto período entre as descobertas das propriedades semicondutoras e a aplicação desses polímeros em dispositivos eletrônicos deixou controvérsias e questões sobre os efeitos de interface eletrodo-polímero nas propriedades elétricas desses sistemas, evidenciando a necessidade do estudo criterioso desses

efeitos [3-4]. Dessa forma, técnicas de caracterização elétrica têm sido utilizadas para a investigação não apenas dos mecanismos de injeção e condução dos portadores de carga ao longo dessas camadas, como também para o estudo dos efeitos de interface e de volume na condutividade elétrica desses materiais, bem como dos efeitos da morfologia [5] dos filmes e dos arranjos geométricos utilizados para a fabricação dos dispositivos poliméricos [6]. Nesse contexto, nesse trabalho foram preparados filmes ultrafinos de polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS) com o objetivo de investigar as propriedades ópticas, elétricas e de morfologia desses sistemas visando, sobretudo, a aplicação potencial desses filmes como sensores para detecção e controle da amônia em galpões de criação avícola [7-8]. Da literatura [9] sabe-se que a presença de amônia em concentrações superiores a 5 ppm tem causado impactos desfavoráveis ao bem-estar animal, ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, além da perda de peso, subdesenvolvimento da carcaça e maior índice de mortalidade das aves. Nesse sentido, o desenvolvimento de dispositivos capazes de detectar e monitorar a amônia nessas condições é um tema atual e de interesse científico e agropecuário.

Experimental

Filmes ultrafinos de polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS) foram obtidos sobre substrato de vidro pela técnica de automontagem, ou *layer-by-layer (LbL)*, que possibilita a fabricação de filmes com espessuras nanométricas (variando de ~ 3 a centenas de nanômetros) [10]. Filmes nanoestruturados com número de bicamadas (n) de PANI/PVS variando de 1 a 13 foram então depositados sobre substratos de vidro recobertos com microeletrodos interdigitados de NiCr/Au, para caracterização elétrica, e sobre substratos de vidro, para caracterização óptica e de morfologia de superfície. Detalhes dos microeletrodos interdigitados sobre substrato de vidro são apresentados na Fig. 1. Nessa estrutura, a espessura da camada de NiCr é de (20 ± 3) nm, enquanto a de Au é de (180 ± 5) nm. Já a distância média entre os eletrodos é de $10 \mu\text{m}$ e o comprimento dos microeletrodos de 5×10^{-3} m.

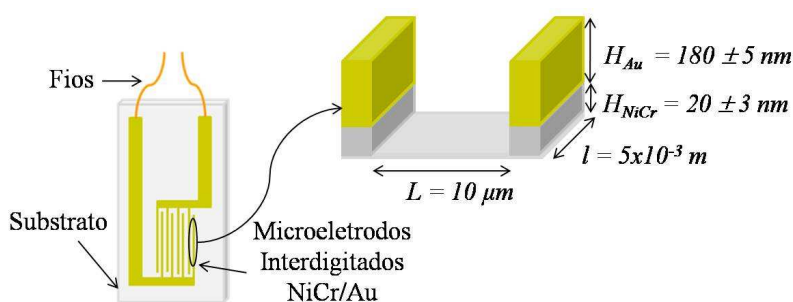


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura dos microeletrodos interdigitados utilizados para as caracterizações elétricas dos filmes.

O crescimento dos filmes foi monitorado a cada deposição por meio de medidas dos seus espectros de absorção na região do ultravioleta-visível. A morfologia e a uniformidade dos filmes de PANI/PVS foram analisadas por imagens de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) utilizando o *Software Digital Nanoscope III*. A área de varredura foi de 5 μm , a uma frequência de 1,2 Hz com resolução das imagens de 512 *pixels*, utilizando uma varredura piezo modelo AS-130 ('J') por modo de contato intermitente. As curvas de corrente *vs.* tensão foram obtidas com o eletrômetro *Keithley 6517A Electrometer/High Resistance Meter*, com aplicação de tensão de 0 V a 1 V, enquanto para as medidas de impedância complexa foi utilizado o Impedanciômetro *Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyser*, com aplicação de uma amplitude de tensão de 100 mV em um intervalo de frequência de 1 Hz a 2 MHz. Finalmente, um ambiente com controle de concentração de amônia foi preparado e utilizado para a exposição dos filmes a esse gás mantendo-se, para tanto, as condições usuais de ambientes de criação avícola [11]. Nesse sistema, o controle e o monitoramento da concentração de NH_3 foram realizados com o detector de amônia, modelo DG200, da empresa Instrutherm.

Resultados e Discussões

A Fig. 2.(a) mostra o gráfico com as curvas de absorção *vs.* comprimento de onda obtido com filmes de PANI/PVS com número de bicamadas (n) variando de 1 em 1 até 10. Observa-se nessa figura que a intensidade da absorção aumenta com n em todo o espectro e seu máximo ocorre em torno de 900 nm. A partir desse resultado foi traçado um gráfico da intensidade da absorção em 900 nm *vs.* n , Fig. 2.(b), e observada sua dependência linear, garantindo que a adsorção dos filmes ocorreu como esperado [12].

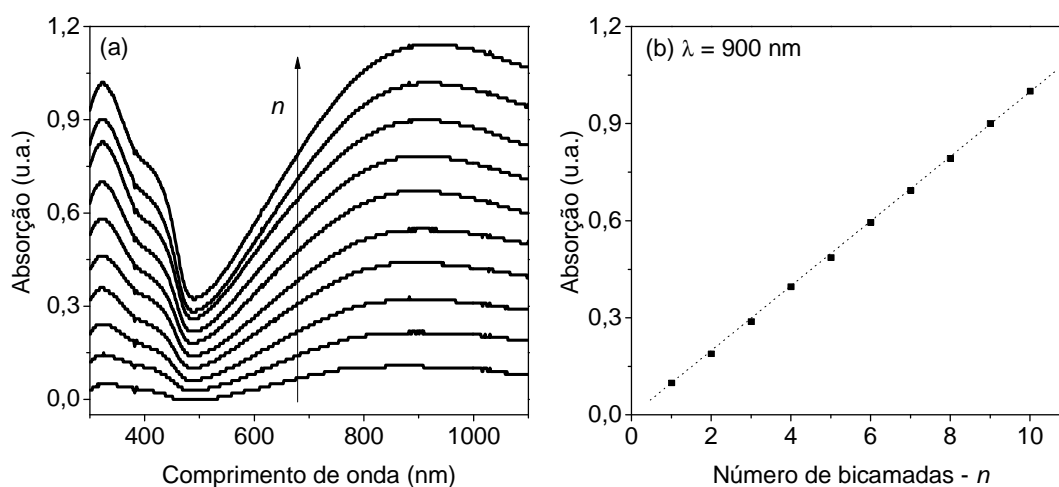


Figura 2 – (a) Curvas de absorção dos filmes com n bicamadas e (b) absorção em 900 nm, ambas em função de n .

As imagens de AFM de filmes *Lbl* de PANI/PVS apresentadas na Fig. 3 mostram a superfície da topografia das amostras contendo 1, 4 e 10 bicamadas, depositados sobre substrato de vidro cuja rugosidade média quadrática é da ordem de 3,3 nm. Das imagens obtidas das amostras com $n = 1$ e 4, Fig. 3.(a) e (b), respectivamente, observa-se que a quantidade de aglomerados aumenta com n . Esse aumento pode estar relacionado ao fato que durante as primeiras deposições sobre o substrato de vidro hidrofílico ocorre uma competição entre as moléculas de água e o filme de PANI/PVS no processo de adsorção, conforme discutido por Lobo *et al* [13] para um dos derivados da PANI. A Tabela I mostra os parâmetros obtidos com o tratamento das imagens com o *Software Digital Nanoscope III*. Nessa tabela, observa-se que a rugosidade média quadrática, o tamanho médio dos grãos e o tamanho médio das partículas aumentam com o número de bicamadas, ou seja, com o crescimento do filme. Esse resultado pode ser explicado levando-se em consideração dois estágios de crescimento: inicialmente, Fig. 3.(a), as moléculas são depositadas aleatoriamente sobre todo o substrato. Nesse estágio a adsorção é favorecida devido às forças de atração entre as moléculas da solução e o substrato. Esse primeiro estágio ocorre durante a deposição das primeiras bicamadas por *Lbl*. Em seguida, no segundo estágio, ocorre o rearranjo das moléculas já adsorvidas, levando à formação de grãos menores e, posteriormente, os sítios não ocupados são propícios ao processo de agregação, como mostra a Fig. 3.(c).

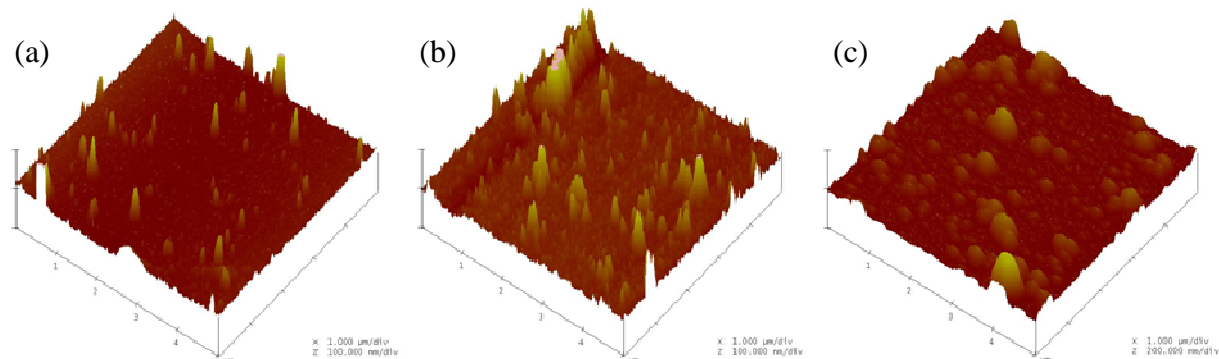


Figura 3 – Imagens de AFM de filmes com (a) $n = 1$, (b) 4 e (c) 10.

Tabela I – Parâmetros obtidos a partir das imagens de AFM de filmes com $n = 1, 4$ e 10.

n	Tamanho médio de grãos (nm ²)	Tamanho médio das partículas (nm)	Rugosidade Média Quadrática (nm)
1	1948	22	10
4	3796	46	16
10	9381	62	23

A Fig. 4 mostra as curvas corrente vs. tensão (I - V) obtidas de filmes com $n = 2, 4$ e 10 que apresentam dependência linear entre a corrente elétrica I que flui pelo sistema e a tensão V aplicada em todas as amostras, ou seja, os contatos metal/polímero comportam-se como neutros (ôhmicos)

na faixa de tensão aplicada [14], independentemente da espessura do filme. Esse comportamento linear de I vs. V permitiu obter a resistência elétrica (R_0) dos filmes de acordo com a Lei de Ohm, que apresentou uma variação de aproximadamente duas ordens de grandeza quando n passou de 4 para 10.

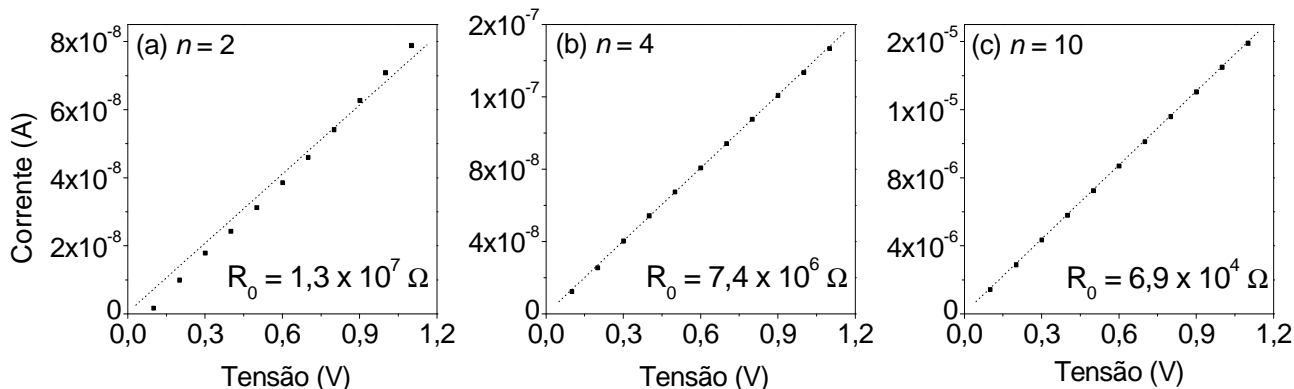


Figura 4 – Curvas I vs. V , em escalar linear, obtidas de amostras com filmes de (a) 2, (b) 4 e (c) 10 bicamadas de PANI/PVS.

A Fig. 5 mostra as curvas de $Z'(f)$ e de $Z''(f)$ vs. f para filmes com $1 \leq n \leq 13$. Observa-se na Fig. 5.(a) que a impedância dc , definida como $Z_{dc} = Z'(f \rightarrow 0)$, permanece aproximadamente constante quando n varia de 1 a 4 e diminui *ca.* de 2 ordens de grandeza quando n varia de 5 a 13. É importante destacar que os valores de Z_{dc} obtidos a partir de $Z'(f \rightarrow 0)$ corroboram com os valores de R_0 encontrados a partir de medidas dc , Fig. 4. A diminuição de Z_{dc} com n , associada ao aumento de f_c ($=f$ quando $|Z'|=|Z''|$), para filmes com $n > 4$ é típica de sistemas que apresentam variações de corrente elétrica de material isolante para material condutivo [2]. Finalmente, a fraca dependência de Z_{dc} com n , para $n \leq 4$, sugere uma significativa contribuição da interface NiCr-PANI/PVS às componentes real e imaginária da impedância complexa do sistema [15]. Essa contribuição domina as propriedades elétricas dos filmes com $n \leq 4$.

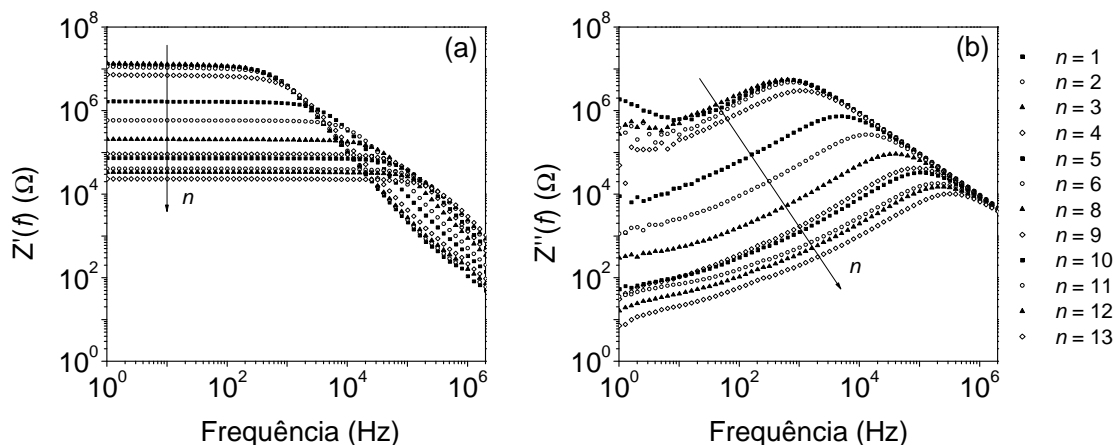


Figura 5 – Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, da impedância complexa de filmes com n variando de 1 em 1 até 13.

A Fig. 6 mostra a variação da resistência elétrica relativa do dispositivo de filmes ultrafinos de PANI/PVS com a concentração de amônia, $[\text{NH}_3]$, sendo R_0 o valor da resistência para $[\text{NH}_3] = 0$ e R o valor da resistência para $[\text{NH}_3] \neq 0$. Observa-se considerável sensibilidade dos filmes a baixas concentrações de amônia (< 50 ppm) tendo sua resistência elétrica relativa, $((R - R_0)/R_0)$, aumentada cerca de 3 vezes quando submetido à variação de 0 a 50 ppm à temperatura ambiente e umidade relativa em torno de 70%. O comportamento da curva $(R - R_0)/R_0$ vs. $[\text{NH}_3]$ para pequenas concentrações de amônia (< 20 ppm) evidencia a possibilidade de aplicação desse sistema polimérico como sensor de detecção e monitoramento desse gás em galpões avícolas [7-8].

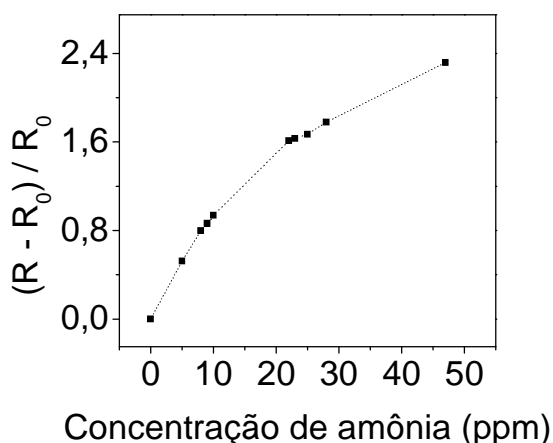


Figura 6 – Resistência elétrica do dispositivo vs. variação da concentração de amônia em sistema com as mesmas condições ambientais de criação de frangos em galpões avícolas.

Conclusões

Os filmes ultrafinos de PANI/PVS preparados pela técnica de automontagem foram submetidos a caracterização óptica, morfológica e elétrica. De acordo com as curvas de absorção na região do UV-VIS o crescimento dos filmes ocorreu de forma linear enquanto as informações obtidas das imagens de AFM mostraram o aumento da rugosidade, do tamanho de grão e do tamanho da partícula com o número de bicamadas. As curvas elétricas *dc* e *ac* evidenciaram uma significativa influência dos efeitos de interface nas propriedades elétricas do sistema para filmes com espessuras menores ou iguais a 4 bicamadas. Essa influência é atribuída à alta resistência elétrica interfacial entre NiCr e o filme polimérico quando comparada à resistência da interface Au-filme e do volume do polímero. Portanto, o comportamento elétrico dos sensores deve estar relacionado tanto à sua morfologia quanto aos efeitos de volume e de interface eletrodo-PANI/PVS. Finalmente, filmes ultrafinos de PANI/PVS depositados sobre microeletrodos interdigitados mostraram ter grande potencial para serem utilizados como sensores de amônia, em especial em galpões de criação avícola, uma vez que possuem facilidade de processamento e considerável resposta em baixas concentrações de amônia.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao INEO/CNPq, CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro e ao Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva (IFSC/USP) pela obtenção das imagens de Microscopia de Força Atômica.

Referências Bibliográficas

1. C. K. Chiang; C. R. Finger; Y. W. Park; A. J. Heeger; H. Shirakawa; E. J. Louis; S. C. Grau; A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Let.* 1977, 39, 1098.
2. M. Pope; C. E. Swenberg in *Electronic process in organic crystals and polymers*, Oxford University Press, Ed; Oxford, New York, 1999; Vol. 2, 1182.
3. I. I. Fishchuk; V. I. Arkhipov; A. Kadashchuk; P. Heremans; H. Baessler. *Physical Review B*. 2007, 76.
4. V. I. Arkhipov; P. Heremans; E. V. Emelianova; H. Baessler. *Physical Review B*. 2005, 71.
5. C. Espinosa-González; I. Moggio; E. Arias-Marin; J. Romero-Garcia; R. Cruz-Silva; J. Le Moigne; J. Ortiz-Cisneros. *Synthetic Metals*. 2003, 139, 155-161.
6. N. K. L Wiziack; L. G. Paterno; F. J. Fonseca; L. H. C. Mattoso. *Sensors and Actuators B*. 2007, 122, 484-492.
7. E. A. T. Dirani; M. P. Regaço; R. F. Bianchi; C. M. N. Heleno; V. Zucolotto; A. M. de Andrade; F. J. Fonseca in 3rd Brazil MRS Meeting, Foz do Iguaçu, Symposium C, 2004
8. E. A. T. Dirani; R. F. Bianchi; C. M. N. Heleno; M. P. Regaço; V. Zucolotto; A. M. de Andrade; F. J. Fonseca in 8th European Conference on Molecular Electronics – ECME8, Bologna, P1.32, 2005.
9. A. N. Owada; I. A. de Nääs; D. J. de Moura; M. S Baracho. *Eng. Agríc.* 2007, 27, 611-618.
10. V. Zucolotto; M. Ferreira; M. R. Cordeiro; C. J. L. Constantino; W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr. *Sensors and Actuators B*. 2006, 113, 809.
11. M. C. de Oliveira; C. V. Almeida; D. O. Andrade; S. M. M. Rodrigues. *Rev. Bras. Zootec.* 2003, 32, 951-954.
12. M. K. Ram; M. Salermo; M. Adami; P. Faraci; C. Nicolini. *Langmuir*. 1999, 15, 1252-1259.
13. R. F. M. Lobo; M. A. P da Silva; M. Raposo; R. M. Faria. *Nanotechnology*. 2003, 14, 101-108.
14. A. Szymanski; G. W. Bak. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1986, 19, 25-28.
15. M. C. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.