

Dispositivos Flexíveis de Monitoramento de pH e de Deflexão Mecânica à Base de Polianilina

Silmar A. Travain, Rodrigo F. Bianchi
Departamento de Física - UFOP

Enia M. L. Colella, Adnei M. de Andrade
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, EPUSP

José Alberto Giacometti
Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP

Resumo: Nesse trabalho descrevemos a arquitetura e a operação de filmes finos de polianilina (PAni) usados como elemento ativo de sensores flexíveis de pH e de deformação mecânica. Tais dispositivos apresentam grande interesse tecnológico devido aos seus baixos custos de produção e à possibilidade de integração com outros sistemas orgânicos e inorgânicos, incluindo transistores, diodos e baterias. Filmes finos de PAni foram preparados pelo método de polimerização *in-situ* sobre microeletrodos de Cr/Au previamente depositados sobre substratos de polietilenotereftalato (PET). As características elétricas do sistema foram investigadas como função do nível de dopagem da PAni. Os dispositivos apresentaram boa resposta elétrica para diferentes soluções ácidas e básicas, bem como para pequenas variações de deformações mecânicas.

Palavras-Chave: Condutividade elétrica, deflexão, dispositivo, pH, polianilina.

Flexible Polyaniline Devices for Strain Gauge and pH Monitoring Applications

Abstract: In this work we describe the design and operation of thin polyaniline (PAni) films as active material for strain gauge and pH-monitoring flexible electronic devices. These devices are interesting due to their low cost and possible integration with other organic or inorganic systems, including diodes, transistors and batteries. Thin PAni films were prepared using the *in-situ* polymerization method on interdigitated chromium-gold microelectrodes previously deposited on poly(ethylene terephthalate) - PET substrates. The electrical characteristics of the polymer devices were obtained as a function of the PAni doping level. The devices showed high sensitivity for small strains and acid/base solutions.

Keywords: Display, deflection, polyaniline, electrical conductivity.

Introdução

Até meados dos anos 1970 os polímeros se destacavam na área de materiais pelas suas boas capacidades de isolamento elétrico e de versáteis propriedades mecânicas. Entretanto, após a descoberta da alta condutividade do poliacetileno dopado em 1977^[1], os polímeros começam a adquirir o *status* de materiais com propriedades eletrônicas. Torna-se possível alterar, reversivelmente, a condutividade elétrica desses materiais variando-a desde um valor muito baixo (isolante), até valores típicos dos metais. Nos anos que se seguiram até os dias de hoje, dezenas de outros polímeros foram sintetizados, apresentando comportamento isolante-condutor similar ao do poliacetileno^[2]. Dentre esses polímeros, os que têm sido mais amplamente estudados são as polianilinas, os polipirróis, os politiofenos, os poli(*p*-fenilenos) e os poli(*p*-fenilenivinilenos)^[2-6].

Um exemplo da rápida evolução desta área foi o desenvolvimento, no começo da década de 1980, de uma bateria usando eletrodos poliméricos, que serviu futuramente de

base para o desenvolvimento de baterias recarregáveis^[6]. Atualmente, diodos, transistores, sensores de gases, sensores químicos e biológicos, dosímetros, aplicações em eletrônica biomolecular, músculos artificiais, diodos emissores de luz, displays luminosos, células fotovoltaicas são outros exemplos de aplicações dos polímeros eletrônicos^[5-11]. Nesse contexto, o estudo e a caracterização de filmes e sistemas orgânicos à base de polianilina (PAni) para aplicações em dispositivos eletrônicos têm despertado grande interesse tecnológico^[12,13]. Isso ocorre pelo fato desse polímero apresentar, além da possibilidade de controle da sua condutividade elétrica por meio da exposição a soluções ácidas ou básicas, baixos custos de produção, solubilidade em diversos solventes orgânicos, facilidades de processamento e de manufatura na forma de filmes finos e, finalmente, estabilidade térmica, química e elétrica^[14]. Em outras palavras, propriedades físico-químicas e características mecânicas e elétricas promissoras para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores.

Neste trabalho são apresentadas as etapas de preparação e a caracterização elétrica de dispositivos flexíveis à base de polianilina e de polietilenoteraftalato para aplicações em sensores de monitoramento de pH e de deflexão mecânica.

Experimental

Para realização deste trabalho foram preparados sistemas eletrônicos a partir da deposição de um filme fino de polianilina (PAni), via técnica de deposição *in-situ*, sobre microeletrodos de cromo e ouro previamente depositados sobre substratos de polietilenoteraftalato (PET). A técnica de deposição *in-situ* consiste em depositar, durante o processo de polimerização da anilina, filmes de PAni sobre diferentes substratos com controle de uniformidade e aderência^[15-17]. Os microeletrodos de Cr/Au sobre PET, por sua vez, foram preparados a partir de técnicas de litografia convencionais disponíveis na literatura^[18,19]. A Figura 1 mostra a geometria e as especificações dos microeletrodos preparados. Para tanto, foram utilizados filmes de PET com espessura da ordem de 170 μm e área de 2,54 x 2,54 cm^2 , previamente limpos com

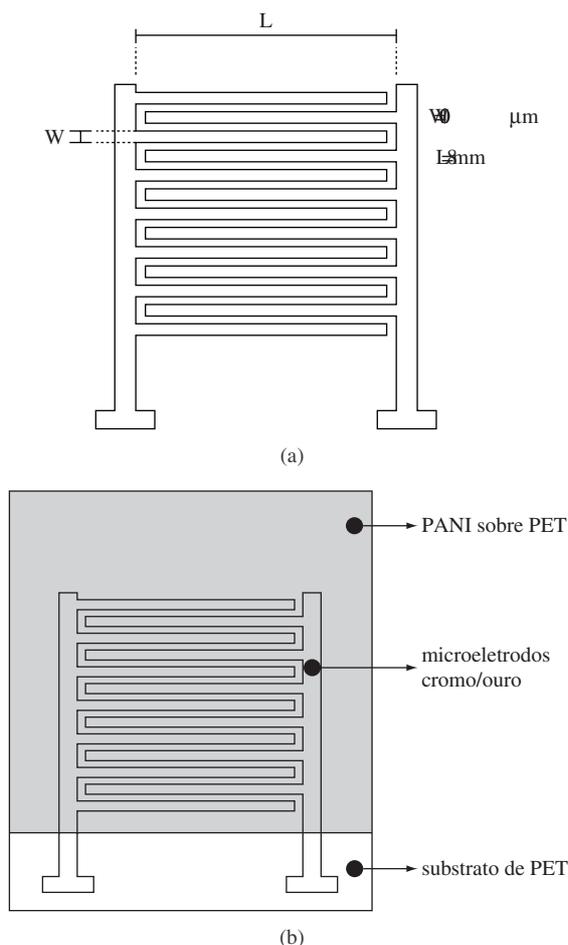


Figura 1. Estrutura dos sistemas preparados. a) eletrodos interdigitados sobre substrato de PET (comprimento - $L = 8 \text{ mm}$, distância - $W = 100 \mu\text{m}$ e altura - 100 nm); e b) eletrodos interdigitados sobre substrato de PET recobertos pelo filme de PAni.

água destilada e detergente Extran (diluído 3%). Finalmente, a espessura dos filmes de PAni ($\sim 100 \text{ nm}$) foi obtida a partir de degraus existentes entre as superfícies desse polímero e do substrato de PET em imagens de microscopia de força atômica. As imagens foram obtidas com o equipamento Nanoscope III da Digital Instruments em modo contato.

Caracterização dos Filmes e Dispositivos Poliméricos

Filmes de PAni

Neste trabalho a resistividade elétrica dos filmes de polianilina foi investigada por meio de duas técnicas experimentais complementares: uma de análise típica de resistividade de superfície e outra de resistividade de volume. A primeira, de superfície, foi realizada a partir do método de quatro pontas^[20], aplicando-se, portanto, uma corrente constante e medindo-se a tensão entre dois pontos do filme. Nesse caso, foi utilizado o equipamento VEECO FPP-100. Já a segunda técnica, de volume, foi realizada com o equipamento HP4156A, no intervalo de tensão de 0 a 3 Volts. A técnica resume-se em aplicar a tensão e medir a corrente numa estrutura de placas planas e paralelas. No nosso caso, tal estrutura foi obtida a partir da utilização dos microeletrodos (Figura 1a) previamente depositados sobre o PET e preenchidos com PAni (Figura 1b). Os resultados obtidos pelas duas técnicas mostraram que a resistividade elétrica do filme de PAni ($\sim 5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$) é da ordem dos valores obtidos para vários semicondutores inorgânicos^[21], bem como da ordem dos valores da resistividade de volume obtidos de filmes auto-sustentáveis desse polímero^[22,23]. Logo, pode-se concluir que os filmes finos preparados pela técnica *in-situ* não apresentam distinção entre as resistividades elétricas de volume e de superfície, ao contrário do que ocorre em filmes espessos, onde os diferentes estados de oxidação nas suas superfícies mudam drasticamente esses valores e o comportamento da resistividade elétrica no volume e na superfície dos mesmos^[22,24].

Sensor de pH

O objetivo desta aplicação é a obtenção de um sistema de monitoramento de pH com princípio de operação baseado na mudança da resistividade elétrica da PAni quando exposta à diferentes soluções ácidas ou básicas. Para a confecção destes dispositivos utilizou-se a estrutura mostrada na Figura 1b. Essas estruturas foram imersas em soluções de HCl e NH_4OH com diferentes valores de pH, monitorados com um pHmetro Analion - PM608. Medidas de variação da corrente do dispositivo em função do tempo e do pH foram obtidas por meio de um circuito eletrônico simples e composto por uma fonte de tensão e por um amperímetro, mantendo-se o campo elétrico inferior a 10^4 V/m . Finalmente, para a caracterização do dispositivo, foi adotado o seguinte procedimento experimental:

- O dispositivo polimérico foi imerso na solução de pH = 1 (solução de referência), para padronizar as condições iniciais de operação do sensor;
- Uma vez imerso na solução de referência, o mesmo foi mantido em repouso por 1 min para que o sistema atingisse seu equilíbrio químico;
- Após atingir o equilíbrio, o dispositivo foi alimentado com 3 V e sua curva corrente vs. tempo foi registrada até que sua corrente atingisse seu valor de saturação; e
- O dispositivo foi então curto-circuitado, para eliminar possíveis efeitos de memória, e novamente imerso na solução de referência para futura análise de outras soluções ácidas ou básicas repetindo-se, para tanto, os 3 passos anteriores.

Sensor de deflexão mecânica

Para o sensor de deflexão mecânica foi proposta a utilização do mesmo dispositivo usado como sensor de pH que, em vez de ser exposto a diferentes soluções ácidas ou básicas, foi pressionado mecanicamente. Para atingir esse objetivo um sistema simples e eficiente, composto por uma morça e um transferidor, foi preparado tal como mostrado na Figura 2, onde os eletrodos são colocados na parte convexa do substrato de PET. O sistema permitiu a variação do ângulo de deflexão (θ) do dispositivo de 0 a 55°, enquanto um circuito eletrônico composto por uma fonte de 3 V e um amperímetro foi usado para monitorar a corrente do mesmo até que essa atingisse seu estado estacionário por volta de 5 min.

Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra a evolução do tempo de estabilização da corrente (T_{est}) que flui pelo dispositivo de PANi quando exposto a diferentes valores de pH. Os resultados mostram que T_{est} é diretamente proporcional ao pH variando de 120 s para pH = 2 e atingindo 260 s para valores de pH maiores que 8. Logo, o modo de operação do sensor deve levar em consideração que o tempo de resposta do mesmo é de 260 s, uma vez que, nesse intervalo, o sistema já atingiu seu estado de equilíbrio para todos os valores de pH investigados. Esse resultado é bastante útil para a confecção dos circuitos de controle do dispositivo, pois permite associar o tempo de resposta do sistema com os possíveis circuitos elétricos a serem

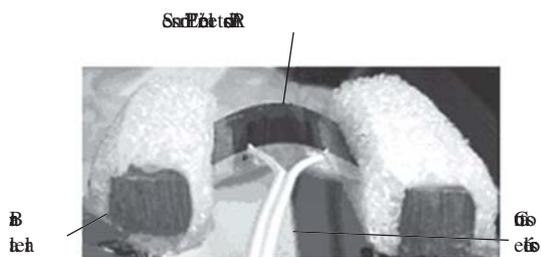


Figura 2. Aparato experimental utilizado na caracterização do sensor de deflexão mecânica.

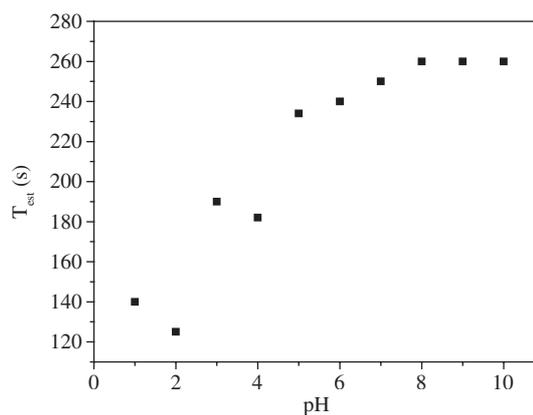


Figura 3. Medidas de tempo de estabilização (T_{est}) do sensor de pH.

desenvolvidos, além de auxiliar nos testes de confiabilidade e de reprodutibilidade dos mesmos.

A Figura 4 mostra o gráfico de corrente de estabilização (I_{est}) vs. pH obtido com o sensor químico. Desse resultado observa-se que I_{est} diminui com o pH, partindo de 145 mA para pH = 1 até atingir seu valor de saturação em torno de 1 mA para pH maiores que 6, além de resposta linear de corrente entre pH = 1 e 5. Logo, pode-se concluir que, baseado nos resultados apresentados nas Figura 3 e 4, quanto maior a corrente do dispositivo, isto é, seu nível de dopagem, menor seu tempo de estabilização, como era de se esperar para um sistema que migra de isolante para condutor.

Com o objetivo de avaliar o desempenho do sensor polimérico frente a sua exposição alternada em diferentes soluções químicas, o mesmo foi imerso em quatro soluções aquosas com pH iguais a 1, 3, 5 e 7 em três séries de medidas. Nesse caso o dispositivo era exposto aleatoriamente a uma dessas soluções e, em seguida, exposto as outras três, também aleatoriamente, obedecendo, para tanto, o procedimento experimental apontado em item anterior. A Figura 5 mostra os resultados obtidos. Todavia, é importante destacar que o valor de corrente elétrica do dispositivo é a mesmo para valores de pH entre 7 e 10 e, por isso, não foi apresentado neste trabalho. Os resultados deixam claro que os sensores químicos apresentam boa resposta na faixa de pH investiga-

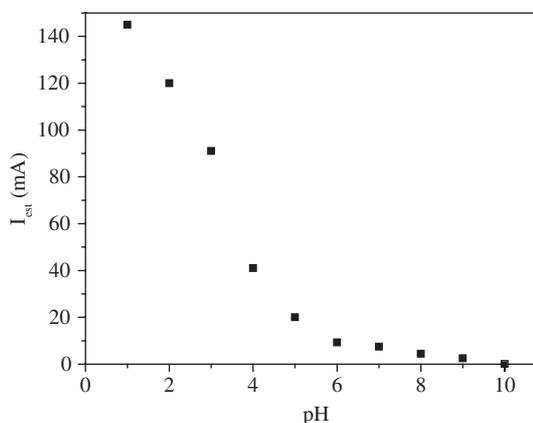


Figura 4. Medidas de corrente (I_{est}) vs. pH do sensor químico.

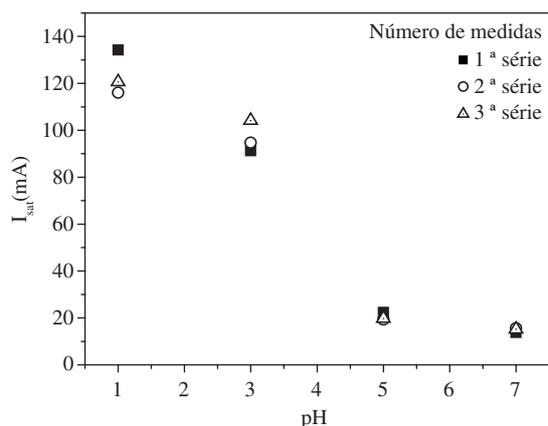


Figura 5. Desempenho do sensor de pH frente a sua exposição aleatória em diferentes soluções químicas. Três séries alternadas de medidas foram realizadas.

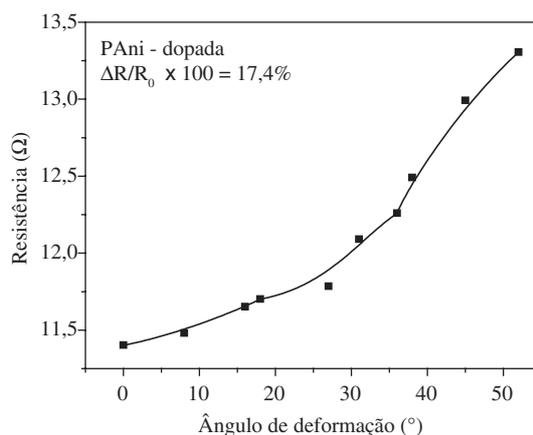
da, com desvio médio inferior a 5%. Contudo, a resposta do dispositivo é mais precisa para $\text{pH} > 4$.

Os gráficos apresentados na Figura 6 mostram a variação percentual da resistência elétrica (ΔR) vs. ângulo de deflexão (θ) do sensor polimérico apresentado na Figura 1. Nesse gráfico, $\Delta R = (R_f - R_0)/R_0 \times 100\%$, onde R_f é a resistência elétrica final obtida após a deflexão $\Delta\theta$, enquanto R_0 é o valor da resistência elétrica inicial para $\theta = 0$. É importante destacar que o tempo de estabilização da corrente encontrada para o dispositivo foi de 5 min para todos os ângulos $\Delta\theta$ investigados. Ademais, foram utilizados três filmes de PANi com diferentes níveis de dopagem. O primeiro, totalmente dopado, foi obtido diretamente do processo de polimerização da anilina, enquanto o segundo e o terceiro, moderadamente dopada e desdopada, foram obtidos pós a imersão do primeiro em soluções de NH_4OH iguais a, respectivamente, 0,1 e 1 M.

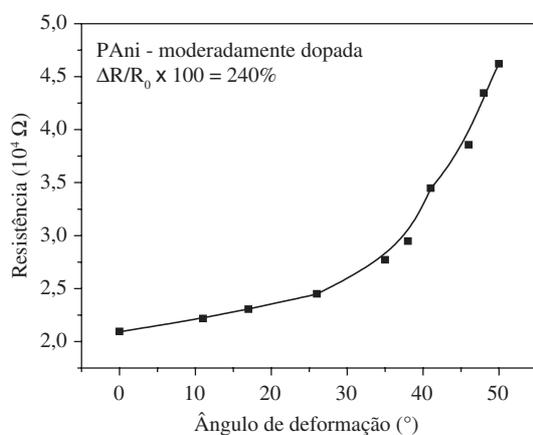
Os resultados da Figura 6 mostram que a resposta elétrica ΔR vs. $\Delta\theta$ do dispositivo apresenta dependência do nível de dopagem da PANi. Para a amostra mais dopada (Figura 6a), ΔR para $\Delta\theta = 55^\circ$ apresenta seu menor valor, ~17%, enquanto, para a amostra desdopada (Figura 6c), ΔR , para a mesma variação de $\Delta\theta$, alcança seu maior valor, ~370%. Por outro lado, quando o dispositivo é investigado variando-se o ângulo θ de 55° para 0° , a resposta do sistema não é reversível, como mostra a Figura 7. Essa irreversibilidade deve estar relacionado à baixa resistência mecânica à tração observada para compósitos à base de PANi/PET preparados pela técnica *in-situ*^[25]. Nesse caso, a deflexão também atua no sentido de romper o filme ultrafino de PANi, aumentando, portando, a resistência elétrica do sistema.

Conclusões

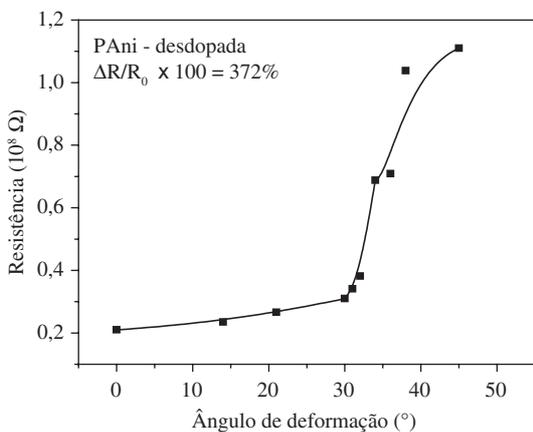
Neste trabalho foram apresentados os métodos de preparação e a caracterização elétrica de sistemas eletrônicos flexíveis à base de PANi e PET. Os dispositivos foram investigados buscando-se mostrar o potencial de aplicação dos mesmos como dispositivos de monitoramento de pH e de deflexão



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Variações percentuais da resistência elétrica (ΔR) vs. ângulo de deflexão ($\Delta\theta$) do sensor polimérico obtidas a partir de filmes de PANi com diferentes níveis de dopagem.

mecânica. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de resposta dos sensores é longo e depende do nível de dopagem da polianilina. De acordo com a aplicação e da faixa de operação dos sensores, eles ainda apresentam características reversíveis ou irreversíveis, linearidade ou não. Levando-se em conta a facilidade e a inovação dos sistemas preparados, o desempenho elétrico dos sensores é de grande interesse da

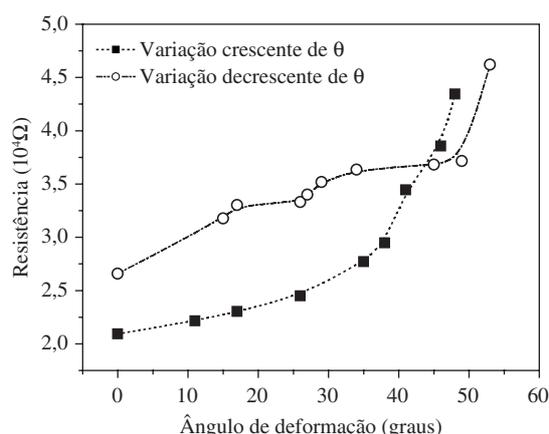


Figura 7. Variações percentuais da resistência elétrica (ΔR) vs. ângulo de deflexão ($\Delta\theta$) do sensor polimérico obtidas a partir de variações crescente e decrescentes de θ .

indústria de dispositivos eletrônicos descartáveis, sobretudo pelas simplicidades de processamento e de manufatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, o CNPq e o Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP/CNPq) pelo auxílio e suporte financeiro que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C. & MacDiarmid, A. G. - *Phys. Rev. Lett.*, **39**, p.1098 (1977).
- Shirakawa, H. - *Synth. Met.*, **125**, p.3 (2002).
- Nalwa, H. S. - "Organic conductive molecules and polymers", 1ª ed., John Wiley & Sons (1997).
- Skothein, T. A. - "Handbook of conducting polymers", Vol. 1, 1ª ed., Marcel Dekker Inc. (1986).
- Akcelrud, L. - *Prog. Pol. Sci.*, **28**, p.875 (2003)
- Pope, M. & Swenberg, C. E. - "Electronic process in organic crystals and polymers", Clarendon press, 2ª ed., Oxford (1999).
- McNeill, C. R.; Abrusci, A.; Zaumseil, J.; Wilson, R.; McKiernan, M. J.; Burroughes, J. H.; Halls, J. J. M.; Greenham, N. C. & Friend, R.H. - *Appl. Phys. Lett.*, **90**, p.193506 (2007).
- Arbizzani, C.; Mastrogostino, M. & Scrosati, B. - "Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices", in: *Organic Conductive Molecules and polymers*, cap. 5, p.595, Nalwa H. S. (ed.), John Wiley & Sons (1997).
- Adhikari, B. & Majumdar, S. - *Prog. Pol. Sci.*, **29**, p.699 (2004).
- Myler, S.; Collyer, S. D.; Bridge, K. A. & Higson, S. P. J. - *Biosens Bioelectron*, **17**, p.35 (2002).
- Silva, E. A. B.; Borin, J. F.; Nicolucci, P.; Graeff, C. F. O.; Ghilardi Netto, T. & Bianchi, R. F. - *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p.131902 (2005).
- Xie, D.; Jiang, Y.; Pan, W.; Li, D.; Wu, Z. & Li, Y. - *Sens. Act. B*, **81**, p.158 (2002).
- Riul Jr., A.; Soto, A. M. G.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M. & Mattoso, L. H. C. - *Synth. Met.*, **132**, p.109 (2003).
- MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Somasiri, N. L. D. & Epstein, A. J. - in: *Conducting Polymers*, L. Alcacer, (ed.), Reidel, Dordrecht, p.105 (1985).
- Angelopoulos, M.; Ray, A.; MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. - *Synth. Met.*, **21**, p.21 (1987).
- Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M. & MacDiarmid, A. G. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, p.151 (1988).
- Travain, S. A.; Libardi, L. H.; Marletta, A.; Giacometti, J. A.; Guimarães, F. E. G. & Faria, R. M. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374**, p.439 (2002)
- Bianchi, R. F.; Onmori, R. K.; Goncalves, D.; de Andrade, A. M.; Faria, R. M. & Irene, E. A. - *Synth. Met.*, **121**, 1-3, p.1687 (2001).
- Bianchi, R. F.; Onmori, R. K. & Faria, R. M. - *J. Pol. Sci. B: Pol. Phys.*, **43**, 1, p.74 (2005).
- Smits, F. M. - *The Bell System Tech. J.*, **20**, p.711 (1958).
- Sze, S. M. - in: "Physics of semiconductor devices", p.325, 2ª ed., John Wiley & Sons (1981).
- Bianchi, R. F.; Cunha, H. N.; Faria, R. M.; Leal Ferreira, G. F. & Neto, J. M. G. - *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, p.1437 (2005).
- Bianchi, R. F.; Leal Ferreira, G. F.; Lepienski, C. M. & Faria, R. M. - *J. Chem. Phys.*, **110**, p.4602 (1999).
- Angelopoulos, M.; Asturias, S. P.; Emer, A. R.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Akhtar, Z. K. & Epstein, A. J. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, p.151 (1988).
- Pud, A. A.; Tabellout, M.; Kassiba, A.; Korzhenko, A. A.; Rogalsky, S. P.; Shapoval, G. S.; Houzé, F.; Schneegans, O. & Emery, J. R. - *J. Mat. Sci.*, **36**, p.3355 (2001).

Enviado: 27/02/07

Reenviado: 20/07/07

Aceito: 10/08/07