

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA  
ENGENHARIA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Sensores de Umidade: Caracterização e  
Desenvolvimento de Dispositivo Eletrônico**

**Suelen de Castro**

**Orientador: Rero Marques Rubinger - UNIFEI**

**Co-orientadora: Carla Patrícia Lacerda Rubinger - UNIFEI**

Itajubá, Março de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA  
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# Sensores de Umidade: Caracterização e Desenvolvimento de Dispositivo Eletrônico

Suelen de Castro

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial à obtenção do título de ***Mestre em Materiais para Engenharia***.

Orientador: **Rero Marques Rubinger**

Co-orientadora: **Carla Patrícia Lacerda Rubinger**

Curso: **Mestrado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, Março de 2011

M.G. – Brasil

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

C355s

Castro, Suelen de

Sensores de umidade : caracterização e desenvolvimento de dispositivo eletrônico / Suelen de Castro. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2010.

67 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rero Marques Rubinger.

Coorientador: Prof. Dr. Carla Patrícia Lacerda Rubinger.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Sensor de umidade. 2. Poliestireno sulfonado. 3. Espectroscopia de impedância. I. Rubinger, Rero Marques, orient. II. Rubinger, Carla Patrícia Lacerda, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Sensores de Umidade: Caracterização e**  
**Desenvolvimento de Dispositivo Eletrônico**

**Suelen de Castro**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 28 de Março de 2011, conferindo ao autor  
o título de ***Mestre em Materiais para Engenharia***

**Banca Examinadora:**

Prof. Rero Marques Rubinger (Orientador -  
UNIFEI)

Prof.<sup>a</sup> Carla Patrícia Lacerda Rubinger (Co-  
orientadora - UNIFEI)

Prof. Marcelos Lima Peres (UNIFEI)

Prof. Roselena Faez (UNIFESP)

Itajubá, Março de 2011

*Aos meus pais: Anderson e Heloisa,  
irmãos: Érika e Lucas,  
e ao Marcos Amarante Garcia Júnior.*

## Agradecimentos

Ao Professor Rero Marques Rubinger pela oportunidade para que eu pudesse desenvolver este trabalho, amizade, ensinamentos e por toda atenção e paciência dispensada a mim.

A Professora Carla Patrícia Lacerda Rubinger, pela co-orientação, paciência, amizade e ensinamentos.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo, pois sem eles com certeza eu não teria chegado até aqui.

Ao meu namorado, Marcos, por todo carinho, apoio e por sempre acreditar em mim.

Ao professor Antônio Gerson Bernardo da Cruz (UFRRJ - Departamento de Química) pela amizade e paciência ao me ajudar no método *screen-printing* utilizado neste trabalho.

As Professoras Cristiane Reis Martins e Roselena Faez (UNIFESP-Campus Diadema) por terem gentilmente nos cedido às amostras poliméricas.

À Professora Miriam de Lourdes Noronha Motta Melo (Instituto de Engenharia Mecânica - UNIFEI) e a técnica Claudinete (UNICAMP – Engenharia Mecânica), pela disponibilização do MEV.

Ao professor Carlos Henrique Pereira Mello e seu monitor Rodolfo Amaral (IEPG-UNIFEI) pelos protótipos dos contatos interdigitados.

Aos técnicos do Laboratório de Química e do Almoxarifado (ICE-UNIFEI) pela colaboração.

Aos professores Antônio José Faria Bombard e Rossano Gimenes pelo empréstimo dos aparelhos de ultra-som.

Ao LMM (Laboratório de Metalurgia e Materiais), em especial o técnico Marcos, pela microscopia óptica.

Ao professor Marcelos Lima Peres pelas sugestões ao decorrer do trabalho.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Ciências Exatas (ICE).

Aos amigos de laboratório: André Chaves, Alexandre, Vânia Junqueira pelo incentivo, colaboração e amizade.

A CAPES pelo apoio financeiro,

## Resumo

**CASTRO, Suelen. (2011).** *Sensores de Umidade: Caracterização e Desenvolvimento de Dispositivo Eletrônico*. Itajubá, 67p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Polímeros com características hidrofílicas como o poliestireno sulfonado (PSS) têm despertado o interesse para estudos e aplicações como sensores de umidade. Neste trabalho os sensores de umidade foram obtidos por *dip coating* em uma solução de PSS sobre contatos interdigitados de prata feitos pelo método *screen-printing*. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada no sensor nas temperaturas de 30 °C e 40 °C e umidades relativas (RH) de 35 RH% a 90 RH% com um medidor LCR (indutância, capacitância e resistência) para obter informações sobre suas propriedades elétricas. Medidas da impedância do sensor em umidades de 45 RH% a 90 RH% e temperaturas variando de 20 °C a 50 °C nas frequências de 120 Hz e 1,00 kHz foram feitas a fim de se obter uma relação empírica entre impedância, umidade relativa e temperatura. Após aquecer o sensor de umidade a temperatura de 50 °C sob a umidade 35 RH% foram realizadas microscopia óptica e eletrônica de varredura com o objetivo de identificar a resistência e durabilidade do sensor. Os resultados do estudo da impedância com umidade, temperatura e frequência revelaram que o sensor de umidade, em baixas frequências, como 1,00 kHz foi mais sensível às variações de umidade do que de temperatura, e que nessa mesma frequência a impedância diminuiu exponencialmente com o aumento da umidade. Os resultados também mostraram que a exposição prolongada do sensor a uma mesma umidade e temperatura leva a uma resposta diferente da obtida em uma escala de tempo de alguns segundos devido à lenta difusão da água dentro do polímero, o que sugeriu que a espessura do filme deva ser diminuída e sua quantidade de poros aumentada para aplicações tecnológicas. As micrografias também revelaram que o sensor de umidade não pode

ser exposto ao mesmo tempo a baixas umidades ( $\leq 35$  RH%) e altas temperaturas ( $\geq 50$  °C), pois nessas condições sofreu micro-rachaduras que o danificou e alterou de forma irreversível sua resposta elétrica aos estímulos climáticos.

**Palavras-chave:** Poliestireno sulfonado; Sensor de umidade; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

## Abstract

Polymers with hydrophilic characteristics such as sulfonated polystyrene (PSS) have attracted considerable interest due its advantages for studies and applications as humidity sensors. In this work the humidity sensors were obtained by dip coating in a solution of PSS on screen-printing fabricated interdigital silver contacts. Electrochemical impedance spectroscopy was performed on the sensor with a LCR meter (inductance, capacitance, and resistance) to obtain information about their electrical properties under the temperatures of 30 °C and 40 °C and relative humidity (RH) range from 35 RH% to 90 RH%. The impedance of the sensor was measured in two frequencies: 120 Hz and 1 kHz, under relative humidity and temperature ranges from 45 RH% to 90 RH% and 20 °C to 50 °C, respectively, in order to obtain a transfer function between the impedance, the environmental humidity and temperature. After submitting the humidity sensor to temperatures above 50 °C and humidities as low as 35 RH% it was characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy in order to identify the strength and durability of the sensor. The results of the dependence of the impedance with the humidity, temperature and frequency indicated that the humidity sensor, at low frequencies, such as 1 kHz, was more sensitive to humidity variation than temperature and that the sensor impedance presented exponential dependence with the environmental relative humidity. The results also indicated that prolonged exposure of the sensor to the same humidity and temperature leads to a different response from that obtained in a scale of seconds due to slow diffusion of water within the polymer layer, suggesting that the film thickness should be decreased and its porosity increased in order to consider its use for technological applications. The micrographs also showed that the humidity sensor cannot be exposed, to low humidity ( $\leq 35$  RH%) and high temperatures ( $\geq 50$  °C) simultaneously since under these conditions the film will present micro fractures that deteriorates it and consequently irreversibly changes its electrical response to environmental stimulus.

**Keywords:** Sulfonated polystyrene; Humidity sensor; Electrochemical impedance spectroscopy.

## Sumário

Resumo .....	vi
Abstract .....	viii
Sumário .....	ix
Lista de figuras .....	xi
Lista de tabelas .....	xiv
Simbologia.....	xv
Capítulo 1: Introdução .....	1
Referências .....	3
Capítulo 2: Umidade Relativa, Sensores de Umidade e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	4
2.1 Umidade Relativa .....	4
2.2 Sensores de Umidade.....	7
2.3 Sensores de Umidade Capacitivos e Resistivos .....	10
2.4 Poliestireno .....	12
2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	14
Referências .....	27
Capítulo 3: Material e Métodos.....	32
3.1 Preparação das Matrizes de Contato.....	32
3.2 Sensores.....	37
3.3 Caracterização Elétrica .....	38
3.4 Análise do Sensor de Umidade por Microscopia.....	42
3.4.1 Microscopia Óptica .....	42
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	44
Referências .....	47
Capítulo 4: Resultados e Discussões.....	49
4.1 Análise por EIE .....	49
4.2 Análise por Microscopia Óptica e MEV .....	61
Referências .....	64

Capítulo 5: Conclusão .....66

## Lista de figuras

Figura 2.1: Pressão de vapor da água em função da temperatura. A pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura. ....	6
Figura 2.2: Sensor de umidade capacitivo (resistivo). A área pontilhada representa o material funcional que absorve ou perde água e em preto os contatos interdigitados, que são feitos de um material condutor e funcionam como eletrodos.....	10
Figura 2.3: Analogia dos sensores de umidade capacitivos com um capacitor de placas paralelas onde as placas representam os contatos interdigitados e os três dielétricos em paralelo são: o polímero, o ar e a água.....	11
Figura 2.4: Representação da estrutura química do monômero do poliestireno. ....	13
Figura 2.5: Estrutura química do poliestireno sulfonado. ....	13
Figura 2.6: Circuito a.c. contendo apenas capacitância, diagrama de tempo, $i$ está adiantada de $90^\circ$ em relação à $v$ . [31] .....	17
Figura 2.7: Circuito a.c. contendo apenas uma indutância. Diagrama de tempo, $i$ está atrasada de $90^\circ$ em relação à $v$ . [31] .....	17
Figura 2.8: Gráfico de Nyquist para um circuito RC em paralelo. Onde $R = 10^5 \Omega$ e $C = 1nF$ . ....	19
Figura 2.9: (a) Circuito equivalente de Randles. (b) Subdivisões da impedância de Faraday. ....	21
Figura 2.10: Representação do gráfico da impedância para um sistema eletroquímico com as regiões de controle cinético e de transferência de massa em altas e baixas frequências respectivamente. [32].....	24
Figura 2.11: Gráfico do plano de impedância para um semicírculo com o centro abaixo do eixo real, definindo o ângulo $\theta$ e que está associado a distribuição dos tempos de relaxação. [30] .....	25
Figura 3.1: Contatos interdigitados desenvolvido em AutoCAD.....	34
Figura 3.2: Exemplo de um resistor com uma secção transversal de área $A$ e comprimento $d$ . Os contatos elétricos são feitos nas faces opostas de área $A$ . ....	34

Figura 3.3: Tela de nylon com 150 fios presa a uma moldura de madeira de dimensões 20 cm x 30 cm utilizada para screen-printing a) sem emulsão e b) com emulsão.....	35
Figura 3.4: a) Fotolito fixado sobre o vidro do retroprojeto. Os contatos interdigitados (em preto) no acetato impedem a chegada de luz em parte da tela formando uma sombra na mesma. b) Retroprojeto, fotolito, tela virada para baixo, papel preto e peso para garantir um contato firme sobre o retroprojeto. ....	36
Figura 3.5: Contatos interdigitados de tinta serigráfica condutora com partículas de prata (cor bege) impressos sobre acetato. ....	36
Figura 3.6: Esquema do processo de dip coating. ....	38
Figura 3.7: Câmara climática Q315C21 utilizada para gerar umidades relativas entre 30 RH% e 95 RH% e temperaturas entre 20 °C e 50 °C.....	39
Figura 3.8: Medidor de umidade MTH-1362 da Minipa, com um termopar, usado para medidas de temperatura e umidade próximas ao sensor em estudo. ....	40
Figura 3.9: Medidor LCR-8101G de freqüências de 20,0 Hz a 1,00 MHz utilizado para medir a impedância a freqüência fixa e para fazer espectroscopia de impedância nos sensores.....	40
Figura 3.10: Montagem experimental contendo um sensor de umidade dentro da câmara climática conectada ao LCR e este a um computador. ....	40
Figura 3.11: Esquema do funcionamento do microscópio óptico de a) transmissão e b) reflexão. (obtido da referência [6]) .....	43
Figura 3.12: Esquema de um microscópio óptico por luz refletida. (obtido da referência [6]) .....	44
Figura 3.13: Esquema de um MEV com detector de elétrons e de raios-X. (obtido da referência [8]) .....	45
Figura 4.1: Gráficos de Nyquist para o sensor de umidade PSS-22mol% sob as temperaturas de 30 °C (quadrados) e 40 °C (círculos) e umidades a) 35 RH%, b) 60 RH%, c) 80 RH% e d) 90 RH%. ....	50
Figura 4.2: Respostas em freqüências obtidas através da espectroscopia de impedância do sensor de umidade submetido à temperatura fixa de 30 °C. No eixo das ordenadas se encontra a parte real ( $Z'$ ) e o negativo da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e nas abscissas a freqüência. Cada gráfico foi obtido a uma	

umidade relativa fixa indicada a sua direita. O eixo das abscissas se encontra na escala logarítmica e é o mesmo para todas as umidades.....	54
Figura 4.3: Respostas em freqüências obtidas através da espectroscopia de impedância do sensor de umidade submetido à temperatura fixa de 40 °C. No eixo das ordenadas se encontra a parte real ( $Z'$ ) e o negativo da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e nas abscissas a freqüência. Cada gráfico foi obtido a uma umidade relativa fixa indicada a sua direita. O eixo das abscissas se encontra na escala logarítmica e é o mesmo para todas as umidades.....	55
Figura 4.4: Tempo de relaxação do sensor de umidade obtido entre as umidades de 35 RH% e 65 RH% e temperaturas de 30 °C e 40 °C. O eixo das ordenadas se encontra na escala Log. ....	56
Figura 4.5: Dependência do módulo da impedância com a temperatura para as freqüências de 120 Hz e 1,00 kHz e umidades de 85 RH% ( $\blacktriangle$ ), 70 RH% ( $\bullet$ ), 60 RH% ( $\blacksquare$ ) e 45 RH% ( $\blacktriangleright$ ). ....	57
Figura 4.6: Módulo da impedância em função da umidade relativa para as temperaturas de 20 °C ( $\blacksquare$ ), 30 °C ( $\bullet$ ) e 40 °C ( $\blacktriangle$ ). Ajustes realizados com o modelo (4.2) em linhas na mesma cor dos dados. ....	58
Figura 4.7: Gráficos obtidos para quantificar como a) $Z_0$ e b) $B$ variam com a temperatura. ....	59
Figura 4.8: Micrografias ópticas do filme de PSS-22mol% a) antes e b) depois de sofrer exposição aos extremos de temperatura (50 °C) e umidade (35 RH%).....	62
Figura 4.9: Imagens obtidas (por MEV) no filme de PSS-22-mol% a) antes e b) depois de ser aquecido até 50 °C sob a umidade de 35 RH%.....	63

## Lista de tabelas

Tabela 2.1: Pressão de vapor da água no nível do mar para alguns valores de temperatura. [2] .....	5
Tabela 2.2: Relação entre tensão ( $v$ ) e corrente ( $i$ ) para os elementos de um circuito e seus respectivos valores de impedância, sendo $L$ a indutância. ....	16
Tabela 2.3: Relação entre as quatro imitâncias básicas. Onde $\mu = j\omega C_c$ e $C_c$ é a capacitância da célula vazia. [29].....	16
Tabela 4. 1: $R_\Omega$ resistência de contato, $R_{ct}$ resistência de transferência de carga, $C_d$ capacitância de dupla camada e $\tau$ tempo de relaxação, obtidos através dos gráficos de Nyquist e das figuras 4.2 e 4.3 para as umidades de 35 RH% a 65 RH% e temperaturas de a) 30 °C e b) 40 °C. Acima de 65 RH% não foi possível calcular esses parâmetros.....	51
Tabela 4. 2: $\phi$ , inclinação da reta que caracteriza que os processos difusivos, e $\sigma$ , coeficiente de Warburg, obtidos através dos gráficos de Nyquist para as umidades de 35 RH% a 90 RH% e temperaturas de a) 30 °C e b) 40 °C. ....	53
Tabela 4.3: Coeficientes obtidos através dos ajustes com a equação (4.2) para os dados da figura 4.6.....	58
Tabela 4.4: Coeficientes obtidos através do ajuste dos dados da figura 4.5.....	60

## Simbologia

### Letras Latinas

$A$	(a) área das placas de um capacitor	$m^2, cm^2$
	(b) área da secção transversal de um resistor	$m^2, cm^2$
$B(\omega)$	Susceptância	$\Omega^{-1}$
$C$	Comprimento do contato interdigitado	mm
$C$	Capacitância	F
$C_{ar}$	Capacitância do ar	F
$C_{ag}$	Capacitância da água	F
$C_B$	Capacitância em série equivalente do circuito de Randles	F
$C_d$	Capacitância de dupla camada	F
$C_{eq}$	Capacitância equivalente	F
$C_h$	Capacitância do filme higroscópico	F
$C_o$	Concentração de espécies oxidantes na solução	$mol/cm^3$
$C_R$	Concentração de espécies reduzidas na solução	$mol/cm^3$
$C_s$	Capacitância em série	F
$d$	(a) distância entre as placas de um capacitor	m
	(b) distância entre dois contatos interdigitados	mm
$D_o$	Coeficiente de difusão das espécies oxidantes	$cm^2/s$
$D_R$	Coeficiente de difusão das espécies redutoras	$cm^2/s$
$e$	(a) Carga elementar do elétron	$1,602 \cdot 10^{-19} C$
	(b) espessura do contato interdigitado	mm
$F$	Constante de Faraday	96485,34 C/mol
$f$	Freqüência	Hz

$G(\omega)$	Condutância	$\Omega^{-1}$
$h$	Altura do contato interdigitado	mm
$i$	Corrente elétrica em um determinado instante	A
$I_M$	Valor máximo da corrente elétrica	A
$j$	Número imaginário	$\sqrt{-1}$
$l$	Calor latente por mol	J/Kg.mol
$L$	Indutância	H
$M$	Módulo elétrico	
$n$	Número de elétrons envolvidos na reação	
$p^0$	Pressão de vapor do solvente puro	Torr
$p_v$	Pressão de vapor	Torr
$R$	(a) Constante universal dos gases	8,314 J/mol.K
	(b) Resistência elétrica	$\Omega$
$R_B$	Resistência equivalente do circuito de Randles	$\Omega$
$R_{ct}$	Resistência de transferência de carga	$\Omega$
$R_s$	Resistência elétrica em série de um circuito equivalente	$\Omega$
$R_\Omega$	Resistência de contatos	$\Omega$
$T$	Temperatura	$^\circ\text{C}$
$t$	Tempo	s
$V$	Tensão	V
$v$	Tensão em um determinado instante	V
$V_M$	Tensão máxima	V
$x$	Fração molar do solvente em uma solução	
$X_C$	Reatância capacitiva	$\Omega$
$X_L$	Reatância indutiva	$\Omega$
$Z$	Impedância	$\Omega$
$Z'$	Componente real da impedância	$\Omega$
$Z''$	Componente imaginária da impedância	$\Omega$
$Z_f$	Impedância de Faraday	$\Omega$
$Z_{ZARC}$	Impedância do arco	$\Omega$

$Z_w$	Impedância de Warburg	$\Omega$
$Y$	Admitância	$\Omega^{-1}$

## Letras Gregas

$\alpha$	Parâmetro que descreve a distribuição de tempos de relaxação	
$\gamma$	Ângulo formado entre a tensão e a corrente	
$\varepsilon$	Permissividade dielétrica	
$\varepsilon_r$	Permitividade elétrica do dielétrico	
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$
$\varepsilon_s$	Permissividade do dielétrico no limite de baixas frequências	$\text{C}^2/\text{N.m}^2$
$\varepsilon_\infty$	Permissividade do dielétrico no limite de altas frequências	$\text{C}^2/\text{N.m}^2$
$\theta$	Ângulo que o arco semicircular está deslocado para baixo	
$\mu$	Mobilidade	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\rho$	Resistividade	$\Omega \cdot \text{m}$
$\sigma$	Coeficiente de Warburg	$\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$
$\tau$	Tempo de relaxação	s
$\phi$	Ângulo formado entre a parte real e imaginária da impedância de Warburg	
$\omega$	Frequência angular	$\text{s}^{-1}$

## Siglas

a.c.	Corrente alternada
d.c.	Corrente contínua
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LCR	Indutância, capacitância e resistência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

RH% *Relative Humidity*: Umidade relativa

PS Poliestireno

PSS Poliestireno sulfonado

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

Os sensores de umidade têm sido objeto de intenso estudo nas últimas décadas devido ao seu elevado potencial de aplicação nas indústrias (p.e., papel, eletro-eletrônicos, tecnologias domésticas, etc.). [1]

Por isso, vários materiais como cerâmicas e polímeros têm sido estudados como material básico para a construção de sensores de umidade. As características desejáveis para se escolher algum desses materiais são: estabilidade térmica, processo de fabricação simples, baixo custo, pequena histerese, alta sensibilidade à umidade, estabilidade química e física, resposta rápida e precisão na medida.

Existem duas categorias de sensores de umidade (sejam poliméricos ou cerâmicos): os capacitivos e os resistivos. Estas estão relacionadas com a parte imaginária e real da impedância respectivamente. [1, 2, 3] Esse trabalho tem como foco principal o estudo das propriedades de um sensor de umidade polimérico do tipo resistivo.

Diversos estudos têm procurado melhorar as propriedades dos sensores de umidade poliméricos tais como, blendas poliméricas, polímeros condutores e compósitos de polímeros inorgânicos. [4] Como exemplos de materiais poliméricos que podem ser usados como sensor de umidade pode ser citados: policarbonato

sulfonado, nanofibras de polianilina, poli (4-vinilpiridina) e poli (glicidil metacrilato), polipirrol/ nanopartículas de  $TiO_2$ , poliestireno sulfonado. [2, 3, 4]

Nesse trabalho foi desenvolvido um sensor de umidade com o poliestireno sulfonado (PSS) sobre contatos interdigitados de prata obtidos pelo método *screen-printing* onde foi investigado suas propriedades elétricas em função da temperatura e umidade através da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para isso, foram produzidos vários contatos interdigitados de prata nos quais o filme de poliestireno sulfonado foi depositado e, em seguida, utilizou-se uma câmara climática e mediu-se a impedância para uma faixa de umidade, temperatura e frequência. Essas medidas deram origem a gráficos e tabelas que foram analisados e interpretados de acordo com modelos de condução com um portador de carga. Como portador de carga, considerou-se os íons  $H^+$  produzidos pela eletrólise da água absorvida no sensor polimérico.

Dessa forma, esse trabalho teve como motivação o fato do poliestireno sulfonado responder as variações da umidade relativa e teve como objetivo estudar a influência da umidade, temperatura e frequência da tensão externa aplicada nas propriedades elétricas do sensor e através desses resultados procurou-se entender como ocorre o processo de condução dentro do filme polimérico.

Esta dissertação foi dividida em 5 capítulos, sendo este o capítulo 1, de introdução, onde é apresentada a forma como foi organizado e os objetivos deste trabalho.

O capítulo 2 apresenta definições para o entendimento de umidade relativa, os tipos de sensores de umidade e explicações sobre a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. O capítulo 3 descreve os materiais utilizados para a elaboração dos sensores de umidade e as técnicas e equipamentos usados na caracterização elétrica e morfológica dos mesmos. O capítulo 4 mostra os resultados através de gráficos e tabelas e, também, a discussão dos mesmos. O capítulo 5 apresenta as conclusões e as perspectivas futuras deste trabalho. E no final de cada capítulo encontram-se as referências utilizadas para sua elaboração.

## REFERÊNCIAS

- [1] **THOMAZINI, Daniel, ALBUQUERQUE, Pedro U. B.** Sensores de umidade, gases e pH. In: THOMAZINI, Daniel, ALBUQUERQUE, Pedro U. B. *Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações*. 5. ed. São Paulo: Érica Ltda, 2008. Cap. 12. p. 183 - 195.
- [2] **CHEN, Y. S.; LI, Y.; YANG, M. J.** *A fast response resistive thin film humidity sensor based on poly(4-vinylpyridine) and poly (glycidyl methacrylate)*. Journal of Applied Polymer Science. 2007. v. 105, p. 3470 - 3475.
- [3] **SU, Pi-Guey; HUANG, Lin-Nan.** *Humidity sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/polypyrrole composite thin films*. Sensor and Actuators B. 2007. n. 23, p. 501 - 507.
- [4] **ZENG, Fan-Wu et al.** *Humidity sensors based on polyaniline nanofibres*. Sensors and Actuators. 2010. n. 143, p. 530 - 534.

## Capítulo 2

# UMIDADE RELATIVA, SENSORES DE UMIDADE E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

## 2.1 UMIDADE RELATIVA

Um sensor de umidade é um dispositivo transdutor que converte um estímulo físico ou mecânico, causado pela umidade relativa do ambiente, no valor da umidade relativa correspondente. Para melhor compreender o conceito de umidade relativa é necessário primeiro entender o que é pressão de vapor.

Pressão de vapor de um sistema pode ser compreendida da seguinte forma: quando o vapor de água entra na atmosfera ele se mistura com outros gases e contribui para definir a sua pressão total. A pressão parcial exercida apenas pelo vapor de água é chamada de pressão de vapor ( $p_v$ ). [1]

Outra forma de se compreender o conceito de pressão de vapor é imaginar um recipiente, previamente evacuado, com um líquido puro. A concentração de moléculas gasosas aumenta à medida que essas deixam a superfície desse líquido. Quando o número de moléculas que escapam do líquido se iguala ao número que volta a ele, diz-se que a fase gasosa está saturada e o equilíbrio termodinâmico foi

atingido. Portanto, pressão de vapor pode ser definida como a pressão exercida por um vapor que se encontra em equilíbrio termodinâmico com um líquido ou sólido. [2]

A pressão de vapor está relacionada com a facilidade que as moléculas de um líquido encontram para escapar das forças que as mantêm próximas. Assim, fatores como temperatura ( $T$ ) e a fração molar de solvente ( $x$ ) na solução podem influenciar seus valores.

Quando se eleva a temperatura de um líquido a sua pressão de vapor deve aumentar, pois a energia individual das moléculas aumenta de modo que mais moléculas escapam da superfície desse líquido até que um novo equilíbrio seja atingido. Em uma determinada temperatura, a pressão de vapor será igual à atmosférica e nesse caso o líquido se encontrará em ebulição. Na tabela 2.1 encontra-se a dependência da pressão de vapor com a temperatura para a água.

*Tabela 2.1: Pressão de vapor da água no nível do mar para alguns valores de temperatura. [2]*

Temperatura (°C)	Pressão de vapor (Torr)
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31,83
37	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

Através da equação de Clausius-Clapeyron é possível chegar a uma expressão que relaciona a temperatura e pressão de vapor:

$$p_v = p_o \exp\left(\frac{-l}{RT}\right) \quad (2.1)$$

onde  $l$  é o calor latente por mol,  $p_o$  é uma constante e  $R$  é a constante universal dos gases. [3] Pela equação 2.1 e pela figura 2.1 pode-se perceber que a pressão de

vapor cresce rapidamente com o aumento da temperatura. Outro fator que interfere nos valores da  $p_v$  é a fração molar do solvente na solução.

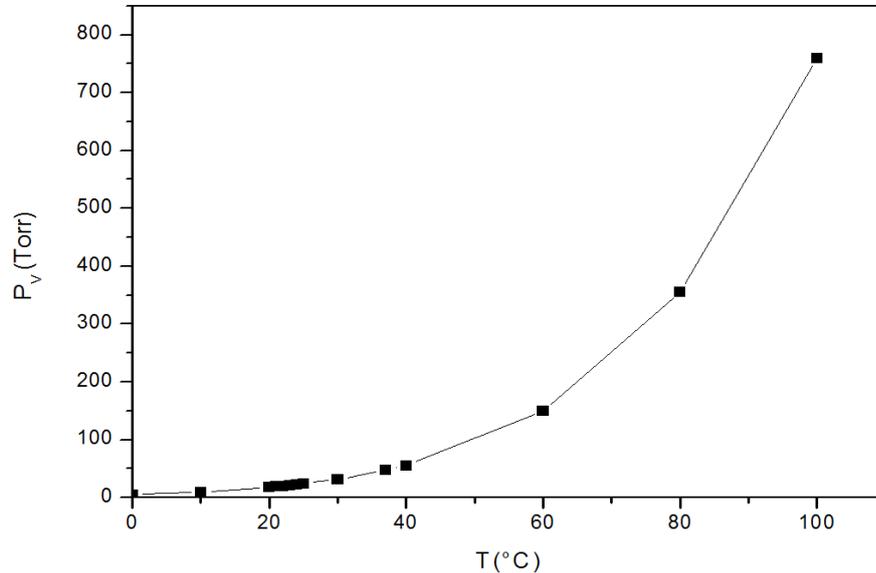


Figura 2.1: Pressão de vapor da água em função da temperatura. A pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura.

O cientista francês François-Marie Raoult descobriu que a pressão de vapor de um solvente é proporcional a fração molar do solvente na solução, de modo que:

$$p_v = x p^0 \quad (2.2)$$

A equação (2.2) é conhecida como lei de Raoult. Nela,  $p^0$  é a pressão de vapor do solvente puro. As soluções que obedecem a essa lei são chamadas de soluções ideais. As soluções reais chegam próximas de uma solução ideal quando diluídas. [2, 4]

A pressão de vapor de um solvente diminui na presença de um soluto não volátil. Essa diminuição ocorre porque quando se acrescenta soluto em uma solução à energia livre do solvente diminui. No equilíbrio a energia livre do vapor tem que ser igual a do solvente e como essa energia varia diretamente com a pressão, a pressão de vapor diminui. [2] Esses conceitos de pressão de vapor são fundamentais para o entendimento de umidade relativa e ponto de orvalho, tratados nos parágrafos seguintes.

Agora que foram apresentados os conceitos de pressão de vapor fica mais fácil compreender a definição de umidade relativa. O vapor de água presente na atmosfera recebe o nome de umidade. O processo de medir a presença ou a quantidade de vapor de água na atmosfera é chamado de higrometria. [5]

Geralmente a forma mais comum de medir o conteúdo de umidade do ar é através da umidade relativa ( $RH$ ). Em uma dada temperatura a umidade relativa pode ser determinada pela razão entre a quantidade de umidade no ar e a máxima quantidade de vapor de água que o ar pode conter, ou seja, a razão entre a pressão parcial do vapor  $p_v$  da água e a sua pressão de saturação ( $p_s$ ). [1, 6] Normalmente a umidade relativa é multiplicada por 100 e expressa em porcentagem da seguinte forma:

$$RH\% = \frac{p_v}{p_s} 100\% \quad (2.3)$$

Quando a pressão de vapor se iguala a pressão de saturação a uma determinada temperatura, tem-se o ponto de orvalho.

Ponto de orvalho é a temperatura na qual a atmosfera contém a máxima quantidade de água que o ar pode conter, ou seja, o ar se encontra saturado. Nesse ponto a pressão de vapor se iguala a pressão de saturação e se o ar for resfriado abaixo dessa temperatura a umidade nele contida se condensa.

## 2.2 SENSORES DE UMIDADE

A invenção do primeiro sensor de umidade foi atribuída a Leonardo da Vinci. Seu projeto consistia em uma balança onde em um dos seus lados havia uma bucha de algodão contrabalanceada com um peso. Quando o algodão absorvia o vapor da água do meio um desequilíbrio acontecia e a medida da umidade era feita. Algumas fontes, entretanto, atribuem à construção dessa balança higrométrica ao cardeal Nicholas de Cusa por volta do ano de 1450. [1]

A medida da umidade relativa de um meio não pode ser feita de maneira direta, mas a variação da concentração de vapor de água no meio provoca em alguns

materiais efeitos como mudanças nas suas propriedades elétricas, deformação mecânica, dentre outras. E através desses efeitos podem-se relacionar os valores da umidade relativa.

Medidas e controle da umidade são muito importantes em vários setores uma vez que o vapor de água contido no ar pode alterar as especificações e qualidade de um produto ou serviço. Por esses motivos, sensores de umidade são aplicados em máquinas de lavar roupa, armazenagem de grãos, indústrias de papel e centrais de processamento de dados. [6]

Como exemplo de aplicação do sensor de umidade, pode-se citar o sensor usado em secadoras de roupa. Seu princípio de funcionamento consiste no seguinte: um controlador compara o valor da umidade medido através de um sensor com o valor da umidade padronizado para a realização da secagem da roupa, o que faz com que a qualidade do processo de secagem melhore, pois a roupa será seca de acordo com a medida da umidade. [7]

O uso de sensores de umidade também é importante em locais de armazenamento de grãos, onde insetos, ácaros, ratos e fungos devem estar ausentes. Variações descontroladas da temperatura, pressão atmosférica, umidade relativa,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  podem criar condições favoráveis para a multiplicação desses organismos. Portanto, para que os grãos de cereais sejam bem armazenados as condições ambientais devem ser controladas a fim de inibir ou prevenir o crescimento de microrganismos e insetos. O teor de umidade é considerado o fator mais importante no processo de controle da deterioração dos grãos armazenados. [8]

Em indústrias de papéis, o controle da umidade é importante para o fornecimento de papéis dentro das especificações de gramatura, ou seja, medida da sua espessura e densidade.

Em centrais de processamento de dados, o controle de umidade é importante porque os computadores devem ser operados em ambientes com umidade relativa entre 40 RH% a 60 RH%, caso contrário descargas eletrostáticas podem ocorrer e danificar os componentes dos computadores. [6]

Para aplicações de materiais como sensores de umidade, algumas características como resistência a contaminantes, resposta rápida e linear, dependência desprezível com a temperatura, baixo custo e funcionamento para toda a faixa de umidade relativa são desejáveis nesses sensores. [9, 10, 11] No mercado

há vários sensores de umidade, contudo grande parte não atende a todas as especificações. Por isso, principalmente materiais como cerâmicas e polímeros têm sido estudados com o propósito de produzir sensores comerciais com melhores características que os disponíveis.

As cerâmicas porosas como as de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  [12] têm sido estudadas como sensores de umidade visto que apresentam uma alta resistência mecânica e operam em uma ampla faixa de temperatura. A cerâmica  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , por exemplo, possui o valor da sua permissividade dielétrica inalterável na faixa entre 100 K a 400 K sob a mesma umidade. [9, 13]

Porém, a exposição prolongada de sensores cerâmicos em ambientes úmidos leva a adesão de íons  $\text{OH}^-$  na sua superfície o que pode causar uma variação permanente no valor da sua resistência elétrica. Além disso, sensores de umidade são normalmente expostos a atmosferas que contêm uma série de impurezas, tais como poeira, óleo, fumo, álcool e solventes. A adesão ou adsorção desses compostos na superfície da cerâmica pode causar mudanças irreversíveis na resposta do sensor. [14]

A alteração dos parâmetros elétricos dos sensores cerâmicos com a variação da umidade relativa é devida os processos de absorção física e química da água [15] e também por causa da natureza do material.

Vários tipos de polímeros como nanofibras de polianilina [16], poliestireno sulfonado de sódio [17], polipirrol com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [10], policarbonato sulfonado [18] e polisulfona sulfonada [18] também têm sido empregados como sensores de umidade. Os polímeros possuem vantagens como baixo custo, processo de fabricação simples, alta sensibilidade e pequena histerese. [10, 19]

Nesses materiais a água é absorvida a temperatura constante devido à interação entre as moléculas de água e os sítios carregados do polímero. Assim, como nas cerâmicas, a variação da quantidade de vapor de água no meio altera os parâmetros elétricos dos sensores de umidade poliméricos. Essa variação ocorre devido à movimentação dos íons no meio líquido formado pela água absorvida dentro dos capilares poliméricos. [20, 17]

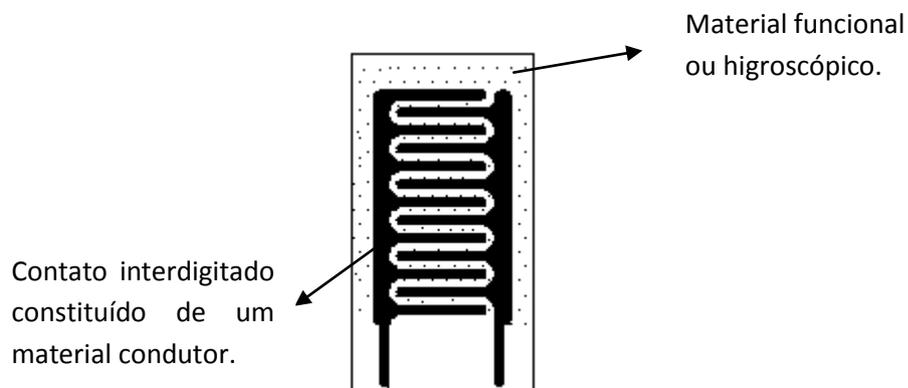
## 2.3 SENSORES DE UMIDADE CAPACITIVOS E RESISTIVOS

Os sensores de umidade poliméricos e cerâmicos podem ser classificados como resistivos ou capacitivos de acordo com as variações das suas propriedades elétricas com a umidade relativa. [21, 22]

O material higroscópico de um sensor de umidade mantém, em uma determinada temperatura, o equilíbrio entre a sua umidade e a umidade relativa do meio. Isto é, ele tem a capacidade de absorver ou ceder moléculas de água de acordo com a alta ou baixa umidade relativa do ar. Portanto, o sensor de umidade em contato com um meio onde a umidade relativa muda com o tempo, ganha ou perde umidade. No ponto de equilíbrio a pressão de vapor dentro do sensor e do meio serão iguais. Quando o sensor e o ar que o envolve, apresentarem diferentes pressões de vapor, a umidade se movimentará do meio com maior pressão de vapor para aquele que possuir menor pressão até atingir o equilíbrio. [8]

A seguir, apresentaremos o princípio de funcionamento dos sensores de umidade do tipo resistivo e capacitivo.

Os sensores de umidade capacitivos são baseados na variação da permissividade dielétrica do filme higroscópico com a umidade relativa do meio. [21] As características desses sensores são determinadas pelo tipo de material higroscópico, como por exemplo, um polímero com características hidrofílicas, e pela geometria dos contatos interdigitados. Uma das estruturas básicas de um sensor de umidade capacitivo ou resistivo se encontra na figura 2.2.



*Figura 2.2: Sensor de umidade capacitivo (resistivo). A área pontilhada representa o material funcional que absorve ou perde água e em preto os contatos interdigitados, que são feitos de um material condutor e funcionam como eletrodos.*

Para se compreender como variam as propriedades elétricas de um sensor de umidade capacitivo é preciso conhecer pelo menos a definição básica de um capacitor.

Um capacitor é um componente do circuito que armazena energia em um campo elétrico. Esse dispositivo consiste em duas placas condutoras separadas por um isolante (dielétrico). Sua carga total é zero, pois cada placa armazena cargas iguais, porém opostas quando submetido a uma tensão ( $V$ ). A capacitância ( $C$ ) de um capacitor de placas paralelas depende da área ( $A$ ) das placas condutoras, da separação ( $d$ ) entre elas e da constante dielétrica do meio ou permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ) e, desconsiderando o efeito das bordas, é dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.4)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo e vale  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$ .

Quando um sensor de umidade capacitivo absorve água, o valor de sua capacitância é alterado. A capacitância equivalente ( $C_{eq}$ ) desse conjunto é dada pela soma da capacitância do ar ( $C_{ar}$ ), da capacitância do filme higroscópico ( $C_h$ ) e da capacitância da água ( $C_{ag}$ ) (figura 2.3) e é dada por:

$$C_{eq} = C_{ag} + C_{ar} + C_h \quad (2.5)$$

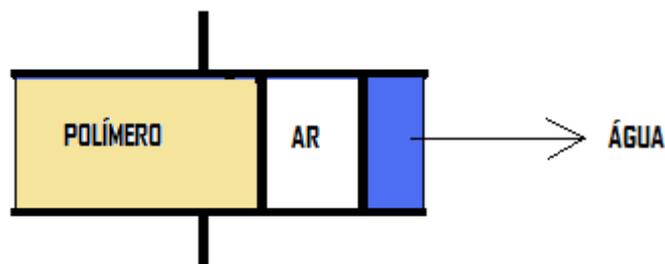


Figura 2.3: Analogia dos sensores de umidade capacitivos com um capacitor de placas paralelas onde as placas representam os contatos interdigitados e os três dielétricos em paralelo são: o polímero, o ar e a água.

O valor de  $\epsilon_r$  da água, de acordo com a referência [23] é de 82, ou seja, muito maior que a permissividade do ar que vale aproximadamente 1,0. Portanto, a

capacitância equivalente do sistema aumentará com o aumento da umidade relativa do meio.

O sensor de umidade do tipo resistivo é constituído de um material higroscópico cuja resistência ( $R$ ) varia com a umidade relativa. [21] A resistência de um sensor de umidade do tipo resistivo (figura 2.2) depende de alguns parâmetros como:

- Comprimento ( $d$ ) e área da secção transversal ( $A$ ) do sensor [24],
- Número de portadores ( $n$ ) de carga  $e$  ( $\sim 1,6 \times 10^{-19}$  C) dentro do filme higroscópico,
- Mobilidade ( $\mu$ ), que é uma grandeza que quantifica a capacidade dos portadores de carga do material em responderem a uma excitação proveniente de um campo elétrico aplicado.

$$R = \frac{d}{Ane\mu} \quad (2.6)$$

De acordo com a seção 2.1, a quantidade de moléculas de água dentro do filme higroscópico aumenta com o aumento da umidade relativa e da temperatura devido ao aumento da pressão de vapor. Por sua vez, este aumento ocasionará uma maior à quantidade de íons  $H^+$  devido à eletrólise, o que significa de acordo com a equação (2.6) uma diminuição da resistência com o aumento da umidade relativa e da temperatura do meio. Os processos difusivos que ocorrem nos materiais poliméricos serão tratados com mais detalhes nas próximas seções.

Nessa dissertação, foi estudado um sensor de umidade polimérico do tipo resistivo e algumas de suas características serão apresentadas na próxima seção.

## 2.4 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um polímero, isto é, uma macromolécula formada pela repetição de estruturas moleculares (meros). [25]

O monômero do poliestireno é o estireno ( $C_8H_8$ ) e a representação da estrutura da sua unidade de repetição se encontra na figura 2.4.

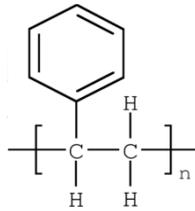


Figura 2.4: Representação da estrutura química do monômero do poliestireno.

O poliestireno é um termoplástico, ou seja, a uma dada temperatura apresenta alta viscosidade podendo ser aquecido, resfriado e moldado inúmeras vezes. Dependendo do tipo de conformação é um polímero amorfo, não polar, possui temperatura de transição vítrea de 100°C e pode ser utilizado na confecção de brinquedos, embalagens para alimentos e copos descartáveis.

Alguns polímeros comerciais, como o poliestireno, podem ser sulfonados (figura 2.5) visando aplicações tecnológicas como em sensores de umidade e células a combustível. [18, 19, 26] A sulfonação é definida como uma reação de substituição usada para ligar um agente sulfonante, como o grupo  $\sim\text{SO}_3\text{H}$ , a uma molécula de um composto orgânico via ligação química ao carbono. [27] Esse processo é poderoso e versátil, pois melhora simultaneamente a condutividade iônica e a natureza hidrofílica do material polimérico.

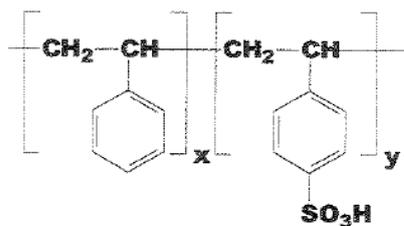


Figura 2.5: Estrutura química do poliestireno sulfonado.

Quando o poliestireno sulfonado (PSS) é exposto à atmosfera úmida este absorve a umidade do meio. Ao se aplicar uma pequena tensão contínua entre dois eletrodos de um sensor de PSS as moléculas de água dentro dele sofrem dissociação da seguinte maneira:



Os íons  $\text{H}^+$  (cátions) serão atraídos para o catodo (eletrodo negativo) e os íons  $\text{OH}^-$  (ânions) para o anodo (eletrodo positivo). O catodo carregado de elétrons

começa a transferi-los para os íons  $H^+$  que se reduzem e formam  $H^0$ . Porém, o átomo de hidrogênio não é estável e, por isso, em busca de estabilidade, ele começa a se combinar com outros átomos e a formar moléculas de gás hidrogênio  $H_2$ . Devido ao acúmulo de íons  $H^+$  na vizinhança do catodo, ocorre à blindagem do potencial do eletrodo, dificultando o deslocamento de mais moléculas de água na direção do mesmo para se dissociarem. A esse efeito existe uma capacitância associada e é chamada de dupla camada. Para contornar esse efeito substituímos a fonte d.c. por outra de corrente alternada (a.c.). A técnica de espectroscopia de impedância permite estudar a dependência das componentes em fase (parte real) e a fase  $\pi/2$  da tensão ou corrente aplicada (parte imaginária) da impedância com a frequência da condução em corrente alternada que ocorre no material.

## 2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos. [28]

Nesta dissertação, o polímero que foi caracterizado é um dielétrico com perdas, isto é possui uma componente resistiva. Ao se aplicar um campo elétrico externo sobre o polímero ocorre polarização e transporte de corrente elétrica. Através da espectroscopia de impedância é possível obter parâmetros para quantificar e qualificar esse comportamento elétrico.

Na forma mais comum essa técnica consiste em colocar o material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar uma tensão senoidal e medir a defasagem e amplitude da corrente elétrica resultante em determinada frequência. Atualmente existem instrumentos que operam em frequências de  $\mu$  Hz a centenas de MHz com processadores e telas gráficas que calculam e apresentam diversas funções obtidas a partir da tensão aplicada e corrente, como por exemplo, os valores de impedância

e ângulo de fase em função da frequência. [29] A espectroscopia de impedância eletroquímica possui vantagens como:

- Utiliza sinais de baixas amplitudes quando comparados com a técnica de corrente contínua e que não modificam as propriedades do eletrodo; [29]
- A resistência de polarização ou de transferência de carga e a capacitância de dupla camada podem ser obtidas em uma mesma medida; [30]
- Os instrumentos, na maioria das vezes, são fáceis de serem utilizados;
- Podem-se usar modelos de circuitos eletrônicos simples para representar, por exemplo, um sensor como o desta dissertação.

Os resultados obtidos por EIE são analisados através da proposta de um circuito eletrônico constituído de resistores, capacitores, indutores e outros elementos mais complexos, como a impedância de Warburg ( $Z_w$ ), que é um modelo do comportamento difusivo de transporte de cargas na vizinhança da interface entre material e contatos.

Pela técnica de EIE, pode-se aplicar nos contatos de um sensor de umidade, uma tensão senoidal que varia com o tempo da seguinte forma:  $v = V_M \text{sen} \omega t$ , onde  $v$  é o valor da tensão em um determinado instante  $t$ ,  $V_M$  é o valor máximo de tensão e  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular, onde  $f$  é a frequência de oscilação. A resposta a essa oscilação de potencial é uma corrente elétrica  $i = I_M \text{sen}(\omega t + \gamma)$ , onde  $\gamma$  é o ângulo de fase formado entre a tensão aplicada e a corrente e  $I_M$  é o valor máximo de corrente. A relação entre a tensão e a corrente senoidais é dada por:

$$Z = \frac{v}{i} \quad (2.7)$$

Na equação (2.7),  $Z$  recebe o nome de impedância e seus valores são expressos em ohms ( $\Omega$ ). Assim como resistência, impedância significa oposição ao fluxo de elétrons ou corrente, mas é um conceito mais geral, pois leva em consideração a fase da onda.

A impedância pode ser escrita na forma de número complexo (equação (2.8)) onde a componente real ( $Z'$ ) tem caráter resistivo ou dissipativo e a parte

imaginária ( $Z''$ ) tem caráter reativo correspondente ao armazenamento de energia nos campos magnéticos e elétricos, de um indutor ou capacitor respectivamente.

$$Z^* = Z' + Z''j \quad (2.8)$$

Os valores de impedância dos elementos mais simples, isto é, resistor, capacitor e indutor se encontram na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Relação entre tensão ( $v$ ) e corrente ( $i$ ) para os elementos de um circuito e seus respectivos valores de impedância, sendo  $L$  a indutância.

Elementos	Relação $v$ por $i$	Equação da impedância
Resistor	$v = Ri$	$Z = R + 0j$
Capacitor	$i = C \frac{dv}{dt}$	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
Indutor	$v = L \frac{di}{dt}$	$Z = 0 + j\omega L$

Existem outras grandezas relacionadas à impedância que tem papéis importantes na EIE, e as três funções mais importantes, além da impedância, são: módulo elétrico ( $M$ ), admitância ( $Y$ ) e permissividade ( $\epsilon$ ) que se encontram na tabela 2.3. [29]

Tabela 2.3: Relação entre as quatro imitâncias básicas. Onde  $\mu = j\omega C_c$  e  $C_c$  é a capacitância da célula vazia. [29]

	$M$	$Z$	$Y$	$\epsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1} M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu \epsilon$
$\epsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	$\epsilon$

A impedância devido a um resistor, como pode ser visto na tabela 2.2, tem ângulo de fase nulo. Para capacitores e indutores puros há uma diferença de fase de  $\pi/2$  que será mostrada a seguir.

A oposição ao fluxo de corrente devido ao capacitor é chamada de reatância capacitiva ou  $X_C = 1/(\omega C)$ . [31, 32]

Ao se aplicar uma tensão  $v = V_M \text{sen } \omega t$  em um capacitor esse responderá com uma corrente  $i = I_M \text{sen } (\omega t + \pi/2)$ , isto é, a corrente estará adiantada de  $\pi/2$  ou  $90^\circ$  com relação à tensão aplicada (figura 2.6). [32]

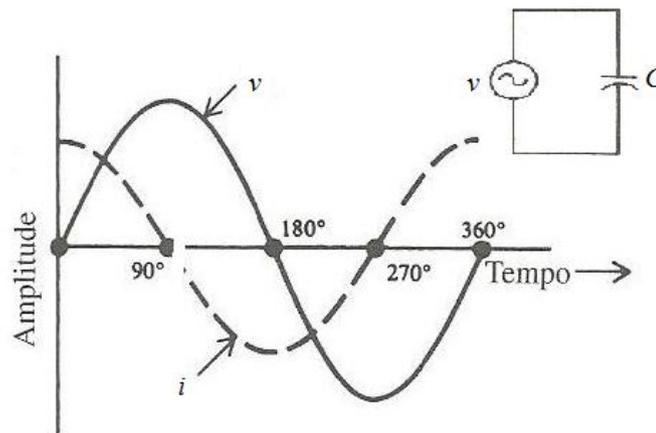


Figura 2.6: Circuito a.c. contendo apenas capacitância, diagrama de tempo,  $i$  está adiantada de  $90^\circ$  em relação à  $v$ . [31]

Já a oposição ao fluxo de corrente devido ao indutor é chamada de reatância indutiva ou  $X_L = \omega L$ . Ao se aplicar uma tensão  $v = V_M \text{sen } \omega t$  no indutor, esse responderá com uma corrente  $i = I_M \text{sen } (\omega t - \pi/2)$ , ou seja, a corrente estará atrasada de  $\pi/2$  ou  $90^\circ$  com relação à tensão aplicada (figura 2.7). [31]

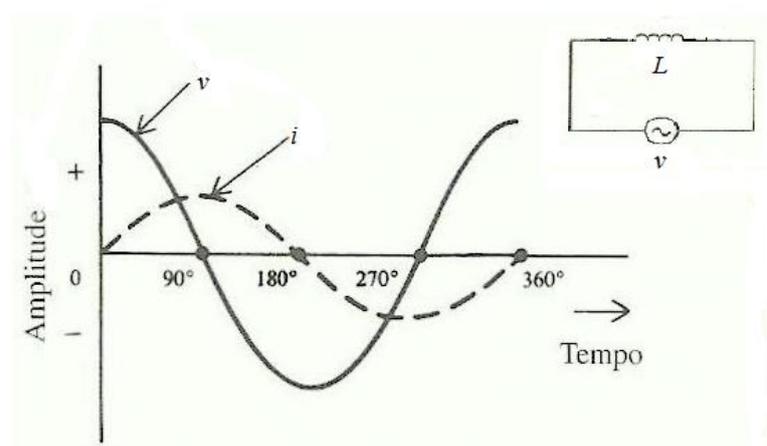


Figura 2.7: Circuito a.c. contendo apenas uma indutância. Diagrama de tempo,  $i$  está atrasada de  $90^\circ$  em relação à  $v$ . [31]

Quando um circuito possui vários elementos como indutores, capacitores e resistores, a impedância desse circuito é calculada usando as mesmas regras associativas que as aplicadas a circuitos com múltiplos resistores.

Um exemplo de associação em paralelo pode ser um resistor  $R$  com um capacitor  $C$ . Esse tipo de circuito geralmente é usado junto com outros componentes em série para representar o comportamento físico de um dielétrico. A admitância correspondente a essa associação  $RC$  em paralelo submetida a uma tensão a.c. é:

$$Y(\omega) = G(\omega) + B(\omega)j \quad (2.9)$$

Na equação (2.9),  $G(\omega)$  é chamado de condutância e é o inverso da resistência. Já  $B(\omega)$  é a susceptância e é dada pelo inverso da reatância capacitiva. [29] Dessa forma a equação (2.9) pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \omega Cj \quad (2.10)$$

Rearranjando a equação (2.10) a impedância total para um circuito em paralelo pode ser escrita como:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega C R j} = \frac{R - \omega C R^2 j}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{\omega C R^2 j}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.11)$$

onde,

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.12)$$

e

$$Z'' = \frac{-\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.13)$$

Substituindo as equações (2.12) e (2.13) em (2.8), e sabendo que  $|Z| = (Z^* Z)^{1/2}$ , tem-se para um circuito  $RC$  em paralelo:

$$|Z| = \frac{X_c R}{\sqrt{X_c^2 + R^2}} \quad (2.14)$$

Esses circuitos série e paralelo podem ser representados graficamente. O principal gráfico usado na análise de resultados de EIE é o de Nyquist. [29]

O gráfico de Nyquist é dado pelo negativo da parte imaginária da impedância em função da parte real da impedância obtidas para uma varredura em frequências. Esse gráfico, para um circuito RC em paralelo, tem a forma de um arco circular (figura 2.8).

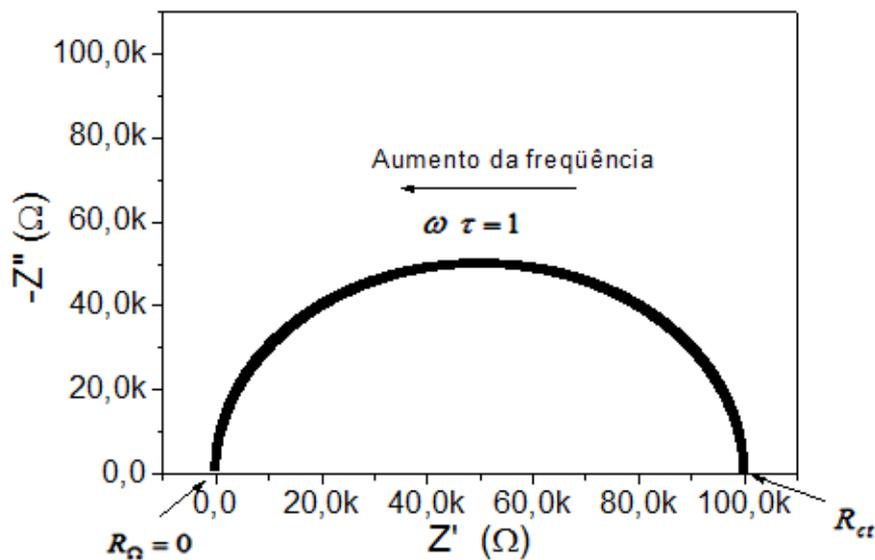


Figura 2.8: Gráfico de Nyquist para um circuito RC em paralelo. Onde  $R = 10^5 \Omega$  e  $C = 1nF$ .

O semicírculo da figura 2.8 é característico de um material que apresenta um único tempo de relaxação dielétrica ( $\tau$ ). Esse tempo de relaxação está relacionado com o tempo requerido para a reorientação dos dipolos. Essa reorientação ocorre porque o potencial aplicado é alternado. O tempo de reorientação desses dipolos é tanto maior quanto menor for à temperatura.

No ponto de máximo do semicírculo do gráfico de Nyquist  $\omega \tau = 1$ . Esse gráfico tem a desvantagem de não mostrar os valores de frequência explicitamente. [29, 32]

Como já mencionado anteriormente, um material pode ser representado por um circuito equivalente de resistores, capacitores e indutores por onde passa uma corrente de mesma amplitude e ângulo de fase que no sistema real. Um circuito frequentemente usado e muito aplicado em materiais é o circuito equivalente de

Randles (figura 2.9 (a)). Nele  $R_{\Omega}$  é a resistência de contato,  $C_d$  é a capacitância de dupla camada e  $Z_f$  é a impedância dos processos de Faraday. [32]

A forma mais conhecida do fenômeno da capacitância de dupla camada é a que ocorre quando se mergulha um metal em uma solução aquosa. Ao se mergulhar o metal na solução inicia-se uma reação, devido ao campo eletrostático por ele criado, onde as moléculas de água se agregam aos íons metálicos. Assim, há a formação de íons e a permanência de elétrons no metal. Esses elétrons carregam eletricamente o metal gerando um campo elétrico dentro da solução que faz com que os íons positivos fiquem retidos nas vizinhanças da interface metal-solução. Após um tempo se estabelece um equilíbrio que caracteriza a formação da dupla camada. [33]

Já as reações em que as cargas são transferidas através da interface metal-solução são governadas pela lei de Faraday, ou seja, a quantidade de produto formado ou de reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente a quantidade de elétrons fornecidos [18] e são chamadas de processos de Faraday. Os eletrodos em que os processos de Faraday ocorrem são chamados de eletrodo de transferência de carga. Os processos de Faraday englobam os processos de transferência de carga e os processos difusivos de transferência de massa. [34]

Duas formas de se representar a impedância de Faraday ( $Z_f$ ) se encontram na figura 2.9 (b). Uma delas é uma resistência  $R_s$  e um capacitor  $C_s$  em série. Outra maneira é separar a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) da impedância associada aos processos difusivos, chamada de impedância de Warburg ( $Z_w$ ). [32]

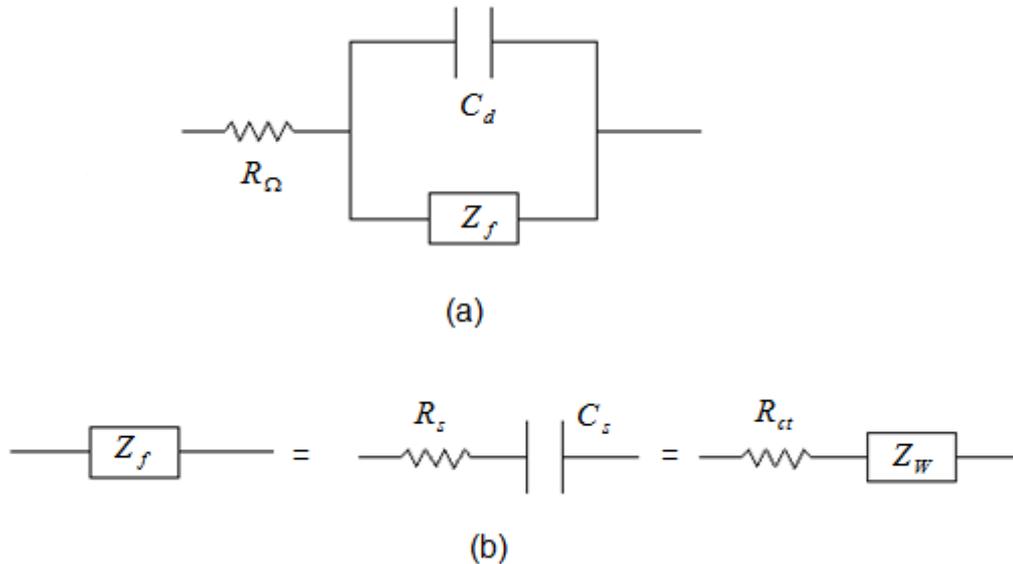


Figura 2.9: (a) Circuito equivalente de Randles. (b) Subdivisões da impedância de Faraday.

Pela solução da equação de difusão com condições de contorno apropriadas, e pelas leis de Kirchhoff é possível escrever a impedância de Faraday da seguinte forma:

$$Z_f = R_{ct} + [\sigma\omega^{-1/2} - (\sigma\omega^{-1/2})j] \quad (2.15)$$

onde  $\sigma(\Omega \cdot s^{-1/2})$  é o coeficiente de Warburg que é:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_o D_o^{1/2}} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R} \right) \quad (2.16)$$

Nessa equação  $D_o$  e  $D_R$  são os coeficientes de difusão das espécies oxidantes e redutoras do sistema respectivamente. Já  $C_o$  e  $C_R$  são as concentrações das espécies difundidas na solução. O número de elétrons é  $n$  e a constante de Faraday  $F$ . [29] Quando o termo  $R_{ct}$  da equação (2.15) for desprezível a impedância de Faraday é a impedância de Warburg ( $Z_w$ ).

$$Z_f = Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - \sigma\omega^{-1/2}j \quad (2.17)$$

As partes real e imaginária da impedância de Warburg são iguais (equação (2.17)). Portanto, elas formam entre si um ângulo ( $\phi$ ) de  $45^\circ$ . Mas há

casos em que  $R_{ct}$  não é zero. Sendo assim, o valor de  $Z_f$  aumenta e o ângulo  $\phi$  passa a ser menor que  $45^\circ$  e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sigma/\omega^{1/2}}{R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}} \quad (2.18)$$

Até agora foram consideradas apenas as componentes da impedância de Faraday,  $R_s$  e  $C_s$ . Mas a impedância total  $Z$  de um material inclui a resistência de contato e a capacitância de dupla camada. [32] Para calcular a impedância total desse sistema considerou-se um resistor  $R_B$  em série com um capacitor  $C_B$ . Dessa forma  $Z$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$Z = R_B - \frac{j}{\omega C_B} \quad (2.19)$$

onde  $R_B$  é a componente real da impedância e  $\frac{1}{\omega C_B}$  é a componente imaginária.

Aplicando-se as relações para circuito série e paralelo no circuito de Randles (figura 2.9 (a)) as componentes real e imaginária da impedância podem ser escritas da seguinte forma:

$$Z' = R_B = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (2.20)$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (2.21)$$

Informações químicas e físicas podem ser obtidas do gráfico de  $Z''$  em função de  $Z'$  para diferentes  $\omega$ . Por simplicidade, consideraremos dois casos limites para altas e baixas frequências.

Em baixas frequências,  $\omega \rightarrow 0$ , as equações (2.20) e (2.21) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$Z' = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.22)$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \quad (2.23)$$

Isolando  $\sigma\omega^{-1/2}$  da equação (2.22) e substituído na equação (2.23), tem-se:

$$Z'' = Z' - R_\Omega - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (2.24)$$

A equação (2.24) de  $Z''$  em função de  $Z'$  caracteriza a equação de uma reta com intercessão no eixo real no ponto  $R_\Omega + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ . Essa relação caracteriza os processos de difusão, pois como mostrado nas equações (2.22) e (2.23) apenas os termos característicos da impedância de Warburg variam com a frequência. Para altas frequências, a capacitância de dupla camada e a resistência de transferência de carga tornam-se mais importantes que a impedância de Warburg e a relação entre as componentes real e imaginária será diferente da equação (2.24).

Para isso, faz-se  $\omega \rightarrow \infty$  e as equações (2.20) e (2.21) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2.25)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2.26)$$

Isolando  $\omega^2$  das equações (2.25) e (2.26) e igualando ambos os termos, chega-se a seguinte relação:

$$\left( Z' - R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (2.27)$$

Essa equação (2.27) é característica de um círculo semelhante ao da figura 2.8 com raio  $R_{ct}/2$  e centro em  $Z' = R_\Omega + R_{ct}/2$  e  $Z'' = 0$ .

Um gráfico real da impedância pode exibir uma combinação dos dois casos limite citados acima, porém, ambas as regiões podem não ser bem definidas para alguns sistemas (figura 2.10). O que determina as características do gráfico no plano complexo são as relações existentes entre a resistência de transferência de carga e

a impedância de Warburg. Em altas freqüências o transporte de íons dentro do material se torna mais difícil e por isso  $R_{ct}$  é grande comparado à impedância de Warburg. Por outro lado, nas regiões de baixas freqüências a movimentação dos íons do material é mais fácil e nesse caso  $R_{ct}$  é pequena comparada a  $R_{\Omega}$  e a  $Z_W$  o que faz com que a região semicircular não seja bem definida. [32]

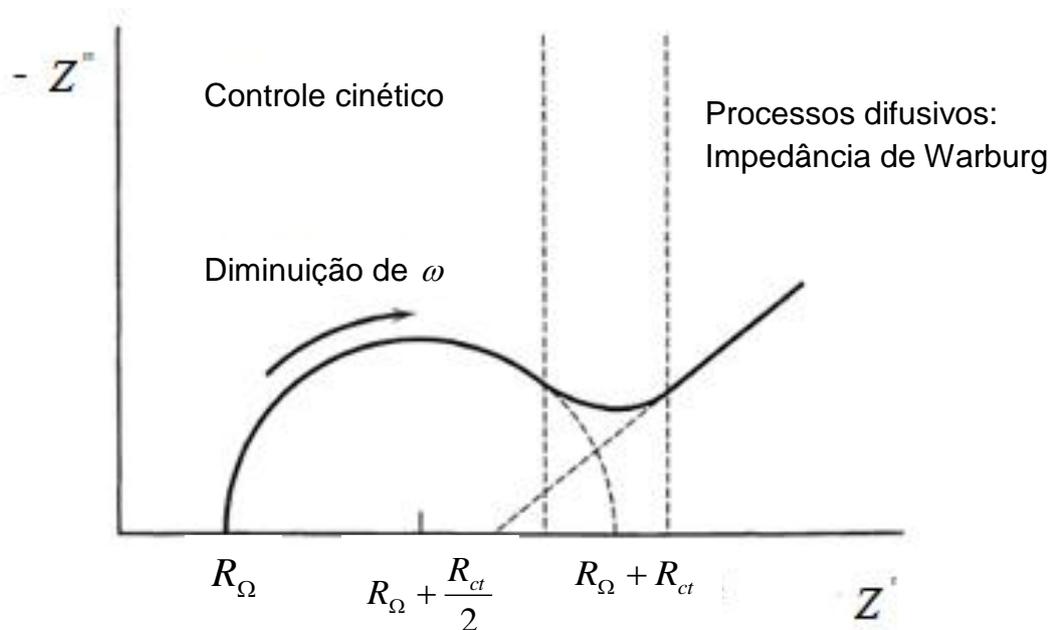


Figura 2.10: Representação do gráfico da impedância para um sistema eletroquímico com as regiões de controle cinético e de transferência de massa em altas e baixas freqüências respectivamente. [32]

Na prática, porém, raramente um material produzirá um semicírculo completo com o seu centro sobre o eixo do plano real. Há três perturbações na representação de Nyquist que podem levar a perda de parte do semicírculo [29]:

- O arco não passa pela origem porque há outros arcos aparecendo em regiões de maiores freqüências e/ou  $R_{\Omega} > 0$ ;
- O tempo de relaxação  $\tau$  não apresenta apenas um valor, mas está continuamente distribuído. Dessa forma, o centro do arco é deslocado para baixo do eixo real por causa de elementos distribuídos no sistema material-contato;
- O arco pode estar distorcido devido a outras relaxações.

Quando os dados da EI produzem um gráfico no plano complexo semelhante ao da figura 2.11, parâmetros como,  $R_{ct}$ ,  $\tau$ , e o expoente  $\Psi_{zc}$  caracterizam completamente os dados quando eles estão representados pela expressão:

$$Z - R_{\Omega} = Z_{ZARC} = (R_o - R_{\Omega})I_Z \quad (2.28)$$

onde

$$I_Z = \left[ 1 + (\omega \tau j)^{\Psi_{ZC}} \right]^{-1} = \left[ 1 + (js)^{\Psi_{ZC}} \right]^{-1} \quad (2.29)$$

Nas equações (2.28) e (2.29)  $s = \omega\tau$  é uma variável de frequência normalizada,  $I_Z$  é a normalização adimensional e a expressão  $Z_{ZARC}$  é uma impedância localizada somente entre os pontos  $R_{\Omega}$  e  $R_o = R_{\Omega} + R_{ct}$  da curva.

A expressão (2.29) é a mesma que a equação (2.30) com  $\Psi_{ZC} = 1 - \alpha$ . Essa expressão é uma modificação da equação de Debye representada por Cole-Cole [35, 36]. Ela expressa o comportamento de elementos de fase constante (CPE) que exibem uma resposta com a frequência mais complicada do que um processo simples que possui uma constante de tempo não distribuída. [29]

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) / (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) = \left[ 1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{-1} \quad (2.30)$$

Aqui  $\varepsilon$  é a permissividade do dielétrico,  $\varepsilon_{\infty}$  e  $\varepsilon_s$  são as permissividades dielétricas nos limites das altas e baixas frequências respectivamente e comumente chamadas de constantes dielétricas,  $\tau$  é o principal tempo de relaxação e  $\alpha$  é o parâmetro que descreve a distribuição de tempos de relaxação.

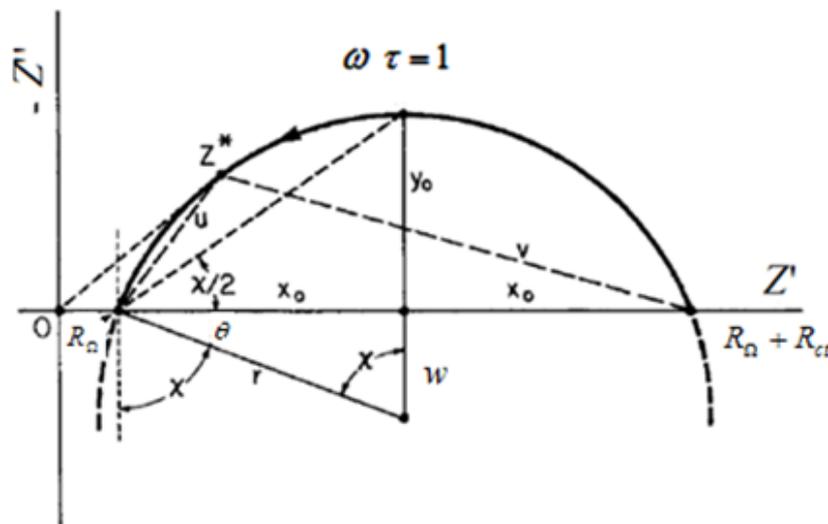


Figura 2.11: Gráfico do plano de impedância para um semicírculo com o centro abaixo do eixo real, definindo o ângulo  $\theta$  e que está associado a distribuição dos tempos de relaxação. [30]

O semicírculo da figura 2.11, pode ser descrito pela equação 2.31 para um círculo perfeito com seu centro abaixo do eixo real.

$$(y-w)^2 = (Y_o - w)^2 + (x - R_\Omega - x_o)^2 \quad (2.31)$$

Pela figura 2.11 pode-se encontrar que  $\theta = \pi/2 - \chi \equiv (\pi/2) (1 - \psi_{zC})$ , portanto, quando  $\psi_{zC} = 1$  o semicírculo terá seu centro no eixo real e apenas um único tempo de relaxação ( $\tau = R_{ct} C_d$ ), mas quando  $\psi_{zC} < 1$  tem-se:

$$\tau = (R_{ct} C_d)^{1/\psi_{zC}} = \omega^{-1} \quad (2.32)$$

Onde a frequência angular  $\omega$  é definida no ponto máximo do arco de círculo. Para estimar o valor de  $\psi_{zC}$ , primeiramente é necessário calcular o ângulo  $\chi$  através da seguinte relação:

$$\frac{y_o}{x_o} = \tan(\chi/2) \quad (2.33)$$

Na equação (2.33)  $x_o$  e  $y_o$  estão definidos na figura 2.11. Com o valor de  $\chi$  é possível chegar aos valores do ângulo que o arco semicircular está deslocado abaixo do eixo real ( $\theta$ ) e de  $\psi_{zC}$  por:

$$\chi \equiv (\pi/2) - \theta \equiv (\pi/2) \psi_{zC} \quad (2.34)$$

Tendo-se o valor de  $\psi_{zC}$  podemos encontrar o valor de  $C_d$  da expressão (2.32), uma vez que  $R_{ct} = 2 x_o$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] **MORAN, Joseph M.; MORGAN, Michael D.** Humidity and stability. In: MORAN, Joseph M.; MORGAN, Michael D; PAULEY, Patricia M. *Meteorology: the atmosphere and the science of weather*. 5. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1997. Cap. 6. p. 124 - 151.
- [2] **ATKINS, Peter; JONES Loretta.** *Chemical principles: The Quest for Insight 3 rd edition*. Nova York e Basingstoke: W.H. FREEMAN and CO. Tradução de ALENCASTRO, Ricardo B. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. Cap. 8, 12. p. 383 - 423 e 539 - 576.
- [3] **REIF, F.** Equilibrium between phases or chemical species. In: REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. 1. ed. San Francisco: McGraw Hill, 1965. Cap. 8. p. 288 - 330.
- [4] **CASTELLAN, Gilbert W.** *Physical chemistry*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Tradução de GUIMARÃES, Luiz C. *Físico-Química*. 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científico, 1978. Cap. 13. p. 298 - 317.
- [5] **CONSIDINE, Douglas M.** *Encyclopedia of instrumentation and control*. Los Angeles: McGraw-Hill, 1971. p. 347 - 348.
- [6] **THOMAZINI, Daniel, ALBUQUERQUE, Pedro U. B.** Sensores de umidade, gases e pH. In: THOMAZINI, Daniel, ALBUQUERQUE, Pedro U. B. *Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações*. 5. ed. São Paulo: Érica Ltda., 2008. Cap. 12. p. 183 - 195.

[7] METABOWERKE GMBH & CO – (MEBW-C). **Power socket adapter for being attached to standard power socket providing connection of washing machine, has sensor connected with electronics that is spatially** v. 21 fev. 2008; 06 ago. 2009.

[8] **ARCE, Marisa A. B. R.** *Pós colheita e armazenagem de grão.* p. 1 - 17.

Disponível em:

< <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Armazenamentodegraos.pdf> >

Acesso em 19 nov. 2010.

[9] **HAO, Yu Wen; WANG, Jing; CHEN, Zhou Ye Chen.** *Investigation on preparation of-nano-size  $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  material and its humidity sensing properties.* Journal of Materials Science. 2009. v. 45, n. 5, p. 1361 - 1365.

[10] **SU, Pi-Guey; HUANG, Lin-Nan.** *Humidity sensors based on  $TiO_2$  nanoparticles/polypyrrole composite thin films.* Sensor and Actuators B. 2007. n. 23, p. 501 - 507.

[11] **SU, Pi-Guey; WANG, Chao-Shen.** *Novel flexible resistive-type humidity sensor.* Sensors and Actuators B. 2007. n. 123, p. 1071 - 1076.

[12] **KE, Shanming; HUANG, Haitao; FAN, Huiqing; CHAN, H. L. W.; JHOU, L. M.** *Structural and electric properties of barium strontium titanate based ceramic composite as a humidity sensor.* Solid State Ionics. 2008. n. 179, p. 1632 - 1635.

[13] **LI, M; CHEN, X. L.; ZHANG, D. F.; WANG, W. Y.; WANG, W. J.** *Humidity sensitive properties of pure and Mg-doped  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ .* Sensors and Actuators B. 2010. n. 147, p. 447 - 452.

[14] **TRAVERSA, Enrico.** *Ceramic sensors for humidity detection: the state –of-the-art and future development.* Sensors and Actuators B. 1995. n. 23, p. 135 - 156.

[15] **FAIA, P. M.; FURTADO, C. S.; FERREIRA, A. J.** *AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors.* Sensors and Actuators B. 2005. n. 107, p. 353 - 359.

- [16] **ZENG, Fan-Wu; LIU, Xiao-Xia; DIAMOND, Dermot; LAU, King Tong.** *Humidity sensors based on polyaniline nanofibres.* Sensors and Actuators. 2010. n. 143, p. 530 - 534.
- [17] **YANG, M. J.; LI, Y.; CAMAIONI, N.; CASALBORE-MICELI, G.; MARTELLI, A.** *Polymer electrolytes as humidity sensors: progress in improving an impedance device.* Sensors and Actuators B. 2002. n. 86, p. 229 - 234.
- [18] **SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A.** *Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells.* Journal of Membrane Science. 2003. n. 225, p. 63 - 76.
- [19] **CHEN, Y. S.; LI, Y.; YANG, M. J.** *A fast response resistive thin film humidity sensor based on poly(4-vinylpyridine) and poly (glycidyl methacrylate).* Journal of Applied Polymer Science. 2007. v. 105, p. 3470 - 3475.
- [20] **CASALBORE-MICELI, G.; CAMAIONI, N.; YANG, M. J.; ZHEN, M.; ZHAN, X. W.; D'APRANO, A.** *Charge transport mechanism in pressed pellets of polymer proton conductors.* Solid State Ionics. 1997. n. 100, p. 217 - 224.
- [21] **CAMAIONI, N.; CASALBORE-MICELI, G.; LI, Y.; YANG, M. J.; ZANELLI, A.** *Water activated ionic conduction in cross-linked polyelectrolytes.* Sensors and Actuators B. 2008. n. 134, p. 230 - 233.
- [22] **SAKAI, Y.; SADAOKA, Y.; MATSUGUCHI, M.** *Humidity sensors based on polymer thin film.* Sensor and Actuators B. 1996. n. 35 - 36, p. 85 - 90.
- [23] **RUBINGER, C. P. L.; COSTA, L. C.** *Building a resonant cavity for the measurement of microwave dielectric permittivity of high loss materials.* Microwave and Optical Technology Letters. 2007. v. 49, n. 7, p. 1687 – 1690.
- [24] **NUSSENZVEIG, H. Moysés.** Corrente elétrica. In: NUSSENZVEIG, H. Moysés. Curso de Física Básica 3: eletromagnetismo. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1997. Cap. 6. p. 99 - 126.

- [25] **LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth, E. C.** Noções básicas de polímeros. In: LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth, E. C. *Caracterização de polímeros: Determinação do peso molecular e análise térmica*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. Cap. 1. p. 13 - 33.
- [26] **YANG, M. J.; SUN, H. M.; CASALBORE-MICELI, G.; CAMAIONI, N.; MARI, C. M.** *Poly (proparyil alcohol) doped with sulfuric acid, a new proton conductor usable for humidity sensor construction*. *Synthetic Metals*. 1996. n. 81, p. 65 - 69.
- [27] **MARTINS, Cristiane R.; RUGGERI, Giacomo; DE PAOLI, Marco-A.** *Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene*. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003. v. 14, n. 5, p. 797 - 802.
- [28] **CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R.** *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*. *Revista Brasileira do Ensino de Física*. 2008. v. 30, n. 4, p. 4504-1 - 4504-9.
- [29] **MACDONALD, J. Ross; JOHNSON, William B.** Fundamentals of impedance spectroscopy. In: BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*. 2. ed. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 2005. Cap. 1. p. 1 - 26.
- [30] **WOLYNEC, Stephan.** Técnicas de impedância eletroquímica. In: WOLYNEC, Stephan. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. Cap. 6. p. 115 - 144.
- [31] **GUSSOW, Milton.** *Shaum's outlines of basic electricity*. McGraw-Hill Companies. Tradução de NASCIMENTO, José Lucimar do. *Eletricidade básica*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. Cap. 12, 13, 14. p. 264 - 343.
- [32] **BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.** Techniques based on concepts of impedance. In: BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001. Cap. 10. p. 368 - 416.

[33] **WOLYNEC, Stephan.** Noções básicas de eletroquímica: equilíbrio. In: WOLYNEC, Stephan. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. Cap. 1. p. 13 - 36.

[34] **BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.** Introduction and overview of electrode processes. In: BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001. Cap. 1. p. 1 - 43.

[35] **COLE, Kenneth S.; COLE, Robert H.** *Dispersion and absorption in dielectrics: I Alternating current characteristics*. Journal of Chemical Physics. 1941. v. 9, p. 341 - 351.

[36] **COLE, Kenneth S.; COLE, Robert H.** *Dispersion and absorption in dielectrics: II Direct current characteristics*. Journal of Chemical Physics. 1942. v. 10, p. 98 - 105.

## Capítulo 3

# MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se os materiais utilizados para a fabricação dos sensores de umidade, as técnicas adotadas para otimizá-los e os equipamentos usados para caracterizá-los eletricamente. Para obter os sensores de umidade seguiu-se um procedimento que passa pela elaboração das matrizes de contatos interdigitados e preparação de uma solução de poliestireno sulfonado para ser depositada por *dip coating* sobre os contatos. Depois de preparado o sensor, procedeu-se à caracterização elétrica e morfológica. Todas as etapas desse processo estão descritas a seguir.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS MATRIZES DE CONTATO

Os contatos interdigitados foram desenhados em várias dimensões no *software* AutoCAD® 2004 e confeccionados por *screen-printing*.

A técnica de *screen-printing* tem sido aplicada com sucesso nos últimos anos para a fabricação de eletrodos. Pode ser realizada sem necessidade de ambientes

especiais além de permitir a produção em massa de eletrodos a baixo custo. [1] Esse processo consiste basicamente em quatro etapas: elaboração de um fotolito, preparação e aplicação de emulsão em uma tela, revelação da mesma e impressão de contatos.

Neste trabalho, o fotolito foi obtido a partir de uma impressora laser colorida de alta resolução utilizando uma folha de transparência para imprimir as matrizes de contatos desenvolvidos no AutoCad®. Nesse *software*, foram desenhadas as matrizes de contatos interdigitados de várias dimensões com os cantos curvos (figura 3.1). A opção por cantos curvos se deve ao fato de que a densidade de cargas elétricas em superfícies condutoras (i.e. equipotenciais) é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura. Como o campo elétrico entre superfícies condutoras é diretamente proporcional à densidade de carga ele é mais intenso nas vizinhanças de uma ponta. [2]

As dimensões dos contatos interdigitados foram modificadas com o propósito de se variar os valores da impedância dos sensores, a serem construídos, para que esses não fossem muito elevados sob baixas umidades e nem muito pequenos sob umidades elevadas. [3] Como os sensores de umidade estudados nessa dissertação são do tipo resistivo, explicaremos a seguir como essas dimensões podem afetar os valores da resistência.

A resistência  $R$  de um material condutor (figura 3.2) é diretamente proporcional ao seu comprimento  $d$  e inversamente proporcional à área  $A$  da sua secção transversal como mostra a equação:

$$R = \frac{\rho d}{A} \quad (3.1)$$

Na equação (3.1)  $\rho$  é a resistividade intrínseca do material. Os valores da resistividade dependem da temperatura e, particularmente, no caso de sensores de umidade, da umidade relativa do meio.

Dessa forma, se a parte do contato que está marcada com uma linha em vermelho (figura 3.1) for linearizada se tem um resistor análogo ao da figura 3.2. Onde  $d$  será a distância entre os contatos e a  $A$  o produto entre a espessura do filme depositado entre esses contatos ( $x$ ) e o comprimento  $m$  desse percurso em vermelho. Assim, para se diminuir o valor de resistência do sensor de umidade aumentou-se o número de voltas e diminuiu-se a distância entre esses contatos. Um

contato interdigitado foi utilizado para obter um valor maior para a área da seção transversal  $A$  na equação (3.1) quando comparado a duas barras horizontais simples. Para estimar essa comparação, se um contato tivesse apenas duas barras simples e as dimensões  $m = 15,5 \text{ mm}$  e  $d = e = 0,50 \text{ mm}$  sua resistência seria  $R = 32,2 \cdot 10^{-3} \rho / x$ . Já um contato interdigitado com vinte quatro barras e  $m = 315,75 \text{ mm}$ , teria  $R = 1,58 \cdot 10^{-3} \rho / x$ , ou seja, o contato com apenas duas barras teria uma resistência vinte vezes maior que o com vinte voltas, considerando que ambos tenham a mesma espessura e resistividade.

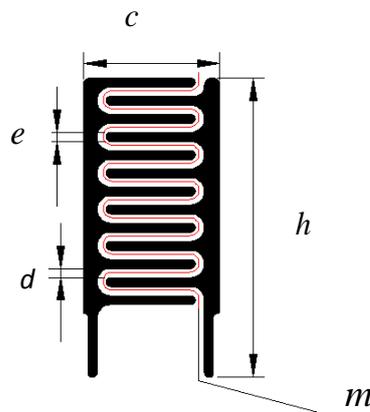


Figura 3.1: Contatos interdigitados desenvolvido em AutoCAD.

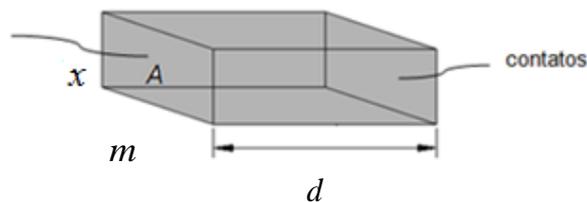


Figura 3.2: Exemplo de um resistor com uma seção transversal de área  $A$  e comprimento  $d$ . Os contatos elétricos são feitos nas faces opostas de área  $A$ .

Tendo isso em vista e as limitações de resolução do método *screen-printing*, foi escolhido para estudo o contato com as dimensões  $e = d = 0,50 \text{ mm}$ ,  $c = 15,0 \text{ mm}$ ,  $h = 31,5 \text{ m}$ . Apesar das dimensões dos sensores serem de  $31,5 \text{ mm} \times 15,0 \text{ mm}$ , essas podem ser diminuídas para aplicações em escalas industriais utilizando uma matriz de contatos de maior resolução.

Uma vez preparados, os projetos em AutoCAD® foram impressos com o auxílio de uma impressora a laser, com tinta preta, duas vezes sobre folhas de acetato para

serem sobrepostas de forma a obter uma sombra mais definida na etapa de sensibilização do fotolito. O uso desse fotolito permite a formação de uma imagem com sombras sobre a tela serigráfica coberta com a emulsão.

Para se obter a tela com a imagem invertida do fotolito foi preparado à emulsão serigráfica de acordo com o seguinte procedimento: misturou-se em um béquer, bem lentamente e até ficar homogêneo, 20 ml de emulsão fotográfica da marca Producerscreen a 2,0 ml de sensibilizante bicromato do mesmo fabricante. O sensibilizante serve para deixar a emulsão sensível à luz e por isso esse processo foi feito em um ambiente escuro. Esse volume de emulsão e sensibilizante foi o necessário para cobrir completamente uma tela serigráfica de 20 cm x 30 cm de área.

A emulsão foi então aplicada com uma régua plástica fina de maneira uniforme formando uma camada de espessura na ordem de  $\mu m$ , ainda em um ambiente escuro, nos dois lados de uma tela serigráfica de nylon de 150 fios previamente esticada e presa a uma moldura de madeira com as seguintes dimensões 20 cm x 30 cm (figura 3.3). Em seguida, a emulsão sobre a tela foi seca com um secador de cabelos distante de 40 cm da mesma para evitar que a emulsão fosse sensibilizada pelo excesso de calor.

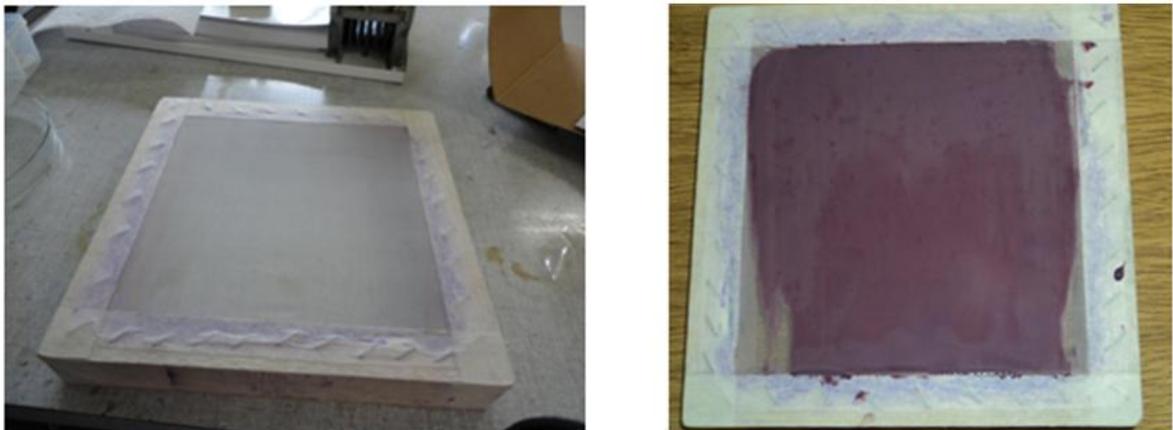


Figura 3.3: Tela de nylon com 150 fios presa a uma moldura de madeira de dimensões 20 cm x 30 cm utilizada para screen-printing a) sem emulsão e b) com emulsão.

Com a emulsão já seca, o fotolito foi fixado sobre o vidro do retroprojetor Grafotec 4001 (figura 3.4 a)). Sobre eles foi colocada à tela virada para baixo, um papel preto, e um peso para garantir um contato firme (figura 3.4 b)). Feito isso, a lâmpada do retroprojetor foi ligada por 40 s. Após esse tempo, a tela foi retirada

rapidamente da sala escura e revelada com um jato de água de forma a remover completamente a emulsão, que não recebeu luz, definindo os moldes dos contatos a serem formados.

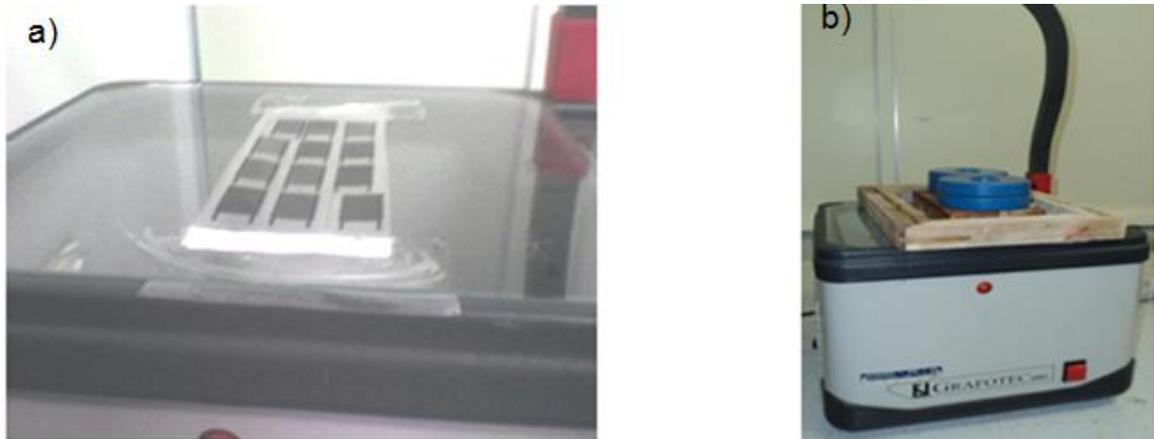


Figura 3.4: a) Fitolito fixado sobre o vidro do retroprojektor. Os contatos interdigitados (em preto) no acetato impedem a chegada de luz em parte da tela formando uma sombra na mesma. b) Retroprojektor, fotolito, tela virada para baixo, papel preto e peso para garantir um contato firme sobre o retroprojektor.

Quando a tela ficou com a estrutura dos contatos interdigitados em negativo, bem definida, essa foi posta para secar por aproximadamente três horas. Depois de esperar a tela secar, a tinta de prata PC 9070 da empresa *Joint Metal*, própria para esse tipo de processo, foi forçada por um rodo de poliuretana a passar através da tela de nylon coberta com a emulsão sensibilizante e depositada sobre um substrato plano fixo. Nesse trabalho uma folha de acetato foi utilizada como substrato. Por fim, foram obtidos contatos interdigitados de prata (figura 3.5).



Figura 3.5: Contatos interdigitados de tinta serigráfica condutora com partículas de prata (cor beje) impressos sobre acetato.

## 3.2 SENSORES

O material higroscópico utilizado como sensor de umidade nesse trabalho foi o poliestireno sulfonado a 22 mol %. Esse polímero foi fornecido pela Prof<sup>a</sup>. Cristiane Reis Martins da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – Campus Diadema. O poliestireno foi sulfonado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 40 °C com acetilsulfato como agente de sulfonação de acordo com o procedimento seguido pela referência [4]. O grau de sulfonação desse polímero, fornecido pela Prof<sup>a</sup>. que o produziu, foi determinado por titulação com uma solução padronizada de NaOH (0,01 mol L<sup>-1</sup>) em metanol.

Para a obtenção dos sensores de umidade, foi utilizado o processo de *dip coating*, que consiste no mergulho da matriz de contatos interdigitados em uma solução de polímero de interesse. Para tanto foi colocado em um béquer de 25 ml, 0,50 g de poliestireno sulfonado e 10 ml de metanol. Um agitador magnético da marca Nova Ética modelo 114 foi utilizado para agitar a solução e deixá-la mais homogênea, mas a velocidade da agitação foi de 10 rpm para que não ocorresse formação de bolhas.

Uma vez que os contatos foram definidos em quantidades e formatos desejados e a solução do PSS preparada em metanol, esta foi depositada por *dip coating* sobre os contatos de prata. Essa deposição foi feita de forma a preencher com polímero apenas a região onde há barras horizontais entre as verticais (vide figura 3.6), pois estas são utilizadas para fazer contato elétrico com os instrumentos de medição e dessa forma aplicar uma tensão a.c. no sensor. Ao término da deposição o excesso de solução foi escorrido e o sensor foi deixado secar por um período de 24h em um dessecador, para o solvente evaporar-se completamente. Após esse período, os sensores foram fixados sobre uma base rígida de PVC para serem estudados.

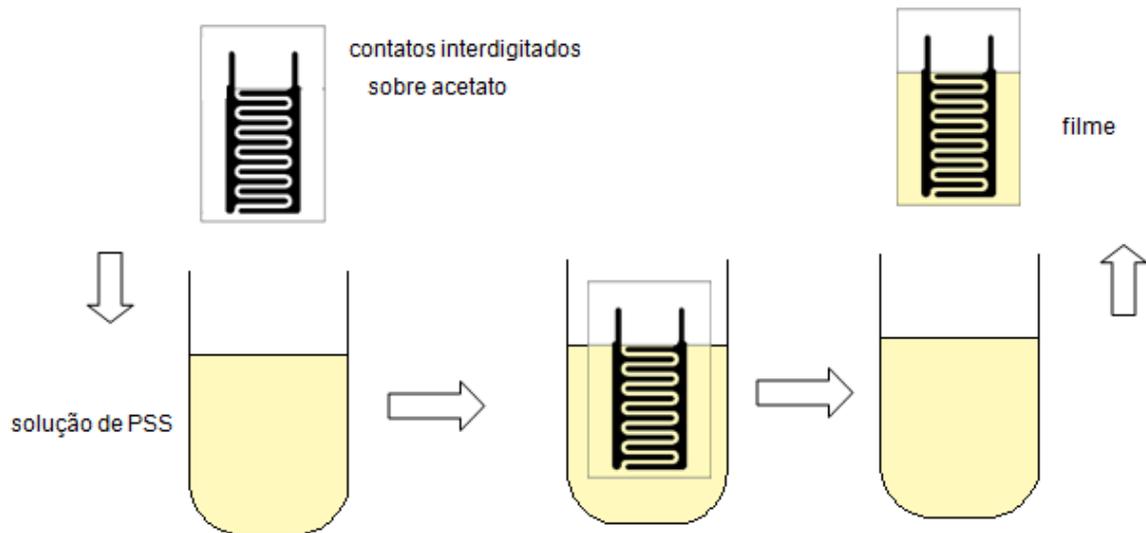


Figura 3.6: Esquema do processo de dip coating.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A impedância do sensor de umidade fabricado por meio dos processos descritos nas seções 3.1 a 3.2 foi analisada em função da umidade relativa, temperatura e frequência.

Para o controle de umidade e temperatura foi utilizada uma câmara climática modelo Q315C21 produzida pela Quimis Aparelhos Científicos Ltda. (figura 3.7) de dimensões internas de 580 mm x 580 mm x 580 mm totalizando um volume de 195 l. A umidade relativa da câmara é medida por um sensor capacitivo com faixa de operação de 30 RH% a 95 RH%. E a temperatura, que varia de 20 °C a 50 °C, por um sensor modelo PT-100, encapsulado em aço inoxidável. Na parte de trás dessa câmara há um reservatório para 10 l de água que deve ser destilada para que não ocorra a formação de sedimentos no banho interno da mesma. Na sua lateral esquerda há disponível um acesso para passagem de cabos ou sensores sem comprometer o equipamento com a entrada de cabos pela porta.

Devido às grandes dimensões internas dessa câmara foi colocado um medidor de umidade e de temperatura (termopar tipo k) modelo MTH-1362 da Minipa

(figura 3.8) dentro da câmara climática, para garantir que a temperatura e umidade nas proximidades do sensor em estudo fossem as desejadas.

A caracterização elétrica foi feita por meio de um medidor modelo - LCR-8101G produzida pela *Good Will Instrument Co. Ltda.* (figura 3.9) que aplica tensões a.c. de até 2V e na faixa de frequências de 20,0 Hz a 1,00 MHz.

Os valores da impedância em função da umidade relativa e temperatura ( $T$ ) foram medidos com o LCR-8101G considerando-se os equipamentos apresentados nas figuras 3.7 e 3.8.

Primeiramente, as garras tipo jacaré dos cabos conectados ao LCR foram colocadas dentro da câmara climática através da entrada da lateral esquerda da câmara. Para evitar a influência da umidade e temperatura externas, a parte lateral da câmara foi vedada com uma rolha isolante. As garras dentro da câmara foram conectadas ao sensor e próximo a ele foi colocado o sensor MTH-1362 da Minipa. A câmara foi ligada e através dos seus controladores do tipo PID (proporcional, integral e derivada) foi selecionada a umidade inicial de 90 RH% e a temperatura de 20 °C. Em seguida, o analisador LCR também foi ligado e configurado para ler capacitância e resistência na tensão a.c. de 1 V. Esperou-se 90 min para a câmara estabilizar-se e após esse processo, o MTH-1362 atingiu os valores desejados de umidade e temperatura. Um esquema dessa montagem experimental se encontra na figura 3.10.



Figura 3.7: Câmara climática Q315C21 utilizada para gerar umidades relativas entre 30 RH% e 95 RH% e temperaturas entre 20 °C e 50 °C.



Figura 3.8: Medidor de umidade MTH-1362 da Minipa, com um termopar, usado para medidas de temperatura e umidade próximas ao sensor em estudo.



Figura 3.9: Medidor LCR-8101G de freqüências de 20,0 Hz a 1,00 MHz utilizado para medir a impedância a freqüência fixa e para fazer espectroscopia de impedância nos sensores.

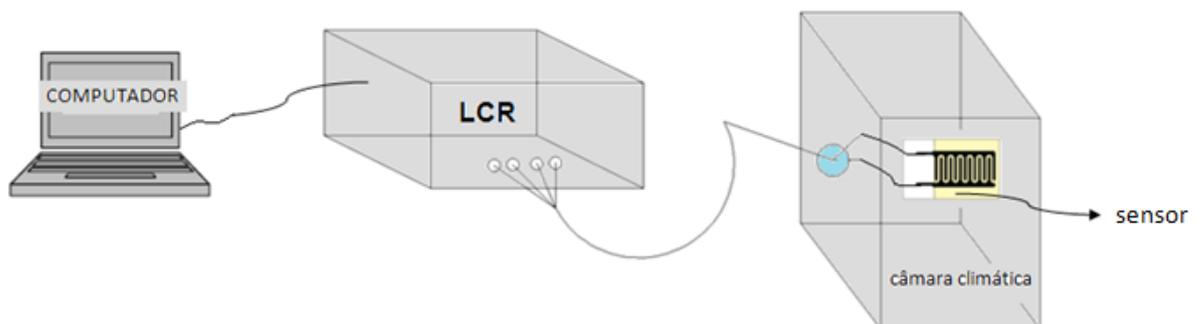


Figura 3.10: Montagem experimental contendo um sensor de umidade dentro da câmara climática conectado ao LCR e este a um computador.

Nessas condições, foram realizadas todas as medidas com o equipamento LCR. Duas rotinas experimentais foram seguidas para caracterizar a dependência dos parâmetros C e R (em um modelo de circuito paralelo) em função das condições

experimentais. A primeira rotina consistiu em medir C e R para as frequências de 120 Hz e 1,00 kHz onde se varreu as temperaturas de 20 °C a 50 °C ao passo de 1 °C e, ao atingir a temperatura final, essa foi reduzida novamente para 20 °C e a umidade relativa foi reduzida de 5 RH%. Todo procedimento foi repetido até atingir a umidade relativa de 45 RH%. Feito isso, fixou-se a temperatura de 20 °C e varreu-se as umidades de 90 RH% a 35 RH% ao passo de 5 RH%. Esse procedimento foi repetido para as temperaturas de 30 °C e 40 °C. O objetivo dessa mudança na forma de medir foi verificar se o tempo de exposição do sensor a determinada umidade e temperatura poderia influenciar em sua resposta em impedância. A segunda rotina experimental consistiu em medir a espectroscopia de impedância (i.e. varredura em frequência de 20,0 Hz a 1,00 MHz) a partir da medida de C e R (posteriormente convertida para impedância complexa Z) para os valores de umidade relativa de 35 RH% a 90 RH% e temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C da mesma forma que anteriormente.

Os valores de impedância foram calculados pelo uso de um circuito equivalente de um resistor em paralelo com um capacitor. O módulo da impedância equivalente é dado pela equação (2.14) mostrada no capítulo anterior e reproduzida abaixo.

$$|Z| = \frac{X_c R}{\sqrt{X_c^2 + R^2}} \quad (3.2)$$

Calculado o módulo da impedância, gráficos de  $|Z|$  em função da umidade relativa e temperatura foram traçados através do *software* Origin. Esses gráficos foram feitos com o objetivo de se tentar descobrir o mecanismo de condução no PSS e ou a equação que relaciona  $|Z|$ , RH% e  $T$ .

Para a realização da espectroscopia de impedância conectou-se ao LCR um computador com o *software* para esse equipamento versão 1.01. Esse programa foi utilizado para ler e armazenar os valores de resistência e capacitância.

Os dados armazenados no *software* do LCR foram usados para elaboração de gráficos no Origin 8.1 para serem analisados. Através desses dados, gráficos de Nyquist foram feitos para que se pudesse tirar o maior número de informações possível deles.

## **3.4 ANÁLISE DO SENSOR DE UMIDADE POR MICROSCOPIA**

Imagens por microscopia óptica e de varredura foram realizadas nos sensores de umidade antes e após exposição aos extremos de umidade e temperatura com o objetivo de identificar alterações na estrutura dos filmes de PSS sobre as matrizes de contatos interdigitados que possam afetar a resposta em impedância devido à degradação com o uso. Para tanto, foi selecionado um sensor de umidade, antes de ser tratado termicamente e outro que foi aquecido a 50 °C e, em seguida, resfriado até 20 °C sob umidade relativa fixa de 35 RH%.

### **3.4.1 Microscopia Óptica**

Primeiramente, foi feita microscopia óptica, na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Os elementos básicos de um microscópio óptico são os sistemas ópticos e de iluminação.

A parte óptica desse microscópio é constituída basicamente por dois conjuntos de lente, a objetiva, que fica próxima ao objeto a ser examinado e fornece uma imagem real e aumentada do objeto, e a ocular, que fica próxima ao olho do observador e que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real produzida anteriormente. É constituído também de uma fonte luminosa, que pode ser uma lâmpada com um espelho parabólico, de um condensador, que é um conjunto de lentes convergentes que orientam e espalham a luz, e de um diafragma que regula a intensidade luminosa. Dois tipos de microscópio óptico são utilizados para análise de materiais, o de reflexão e o de transmissão (figura 3.11).

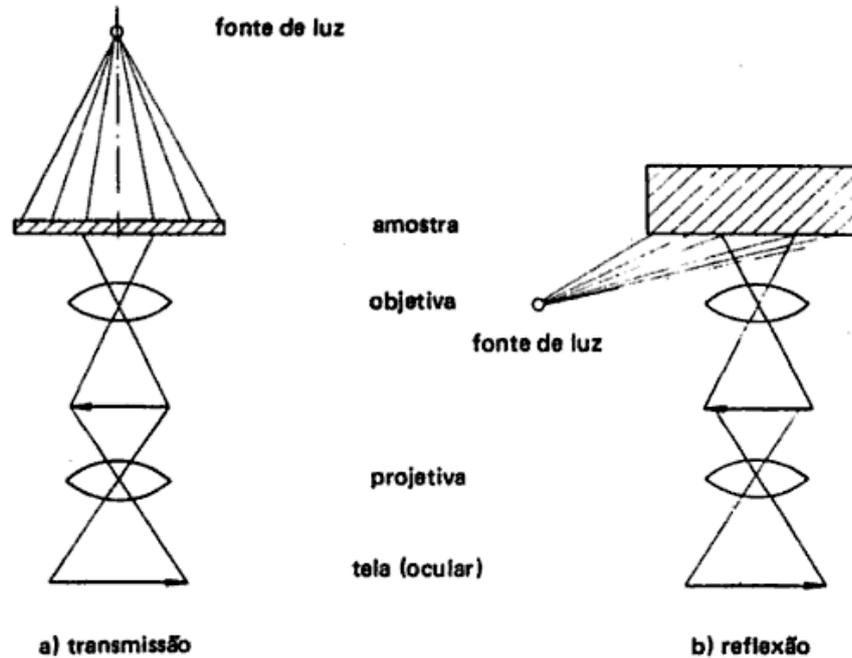


Figura 3.11: Esquema do funcionamento do microscópio óptico de a) transmissão e b) reflexão. (obtido da referência [6])

No microscópio por luz transmitida, a luz gerada por uma fonte é colimada por lentes condensadoras, passa pelos diafragmas, filtros e atravessa a amostra que nesse caso deve ser preparada sobre uma lâmina fina e transparente. [5] Ele é muito utilizado na análise de algumas cerâmicas e polímeros, como por exemplo, no estudo e determinação da fração cristalizada em plásticos e vidros. [6]

Porém, os metais e maior parte das cerâmicas e polímeros são opacos a luz visível. Dessa forma, apenas a superfície deles é submetida à observação e o microscópio óptico deve ser usado no modo de reflexão [7]. Nos metais e semicondutores a penetração da luz, devido a interação dessa com os elétrons, torna-se praticamente impossível. Neles a luz proveniente de um sistema de iluminação que se encontra no tubo acima da amostra (figura 3.12) passa por uma lente condensadora e é refletida por um meio espelho até chegar à amostra.

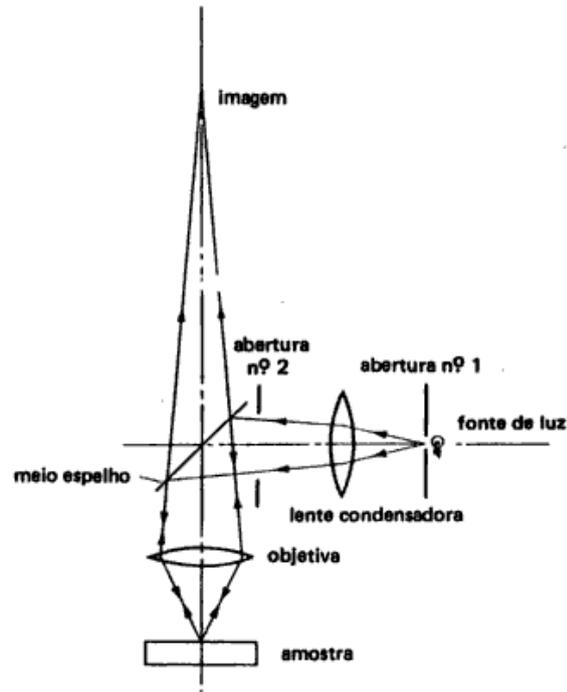


Figura 3.12: Esquema de um microscópio óptico por luz refletida. (obtido da referência [6])

Nessa dissertação, as micrografias ópticas foram obtidas através do microscópio óptico de luz refletida do fabricante ZEISS, modelo JENAVERT, acoplada a uma câmera digital e esta ao computador com o programa de análise de imagem *analysis doc* e com uma ampliação máxima de 2000X no modo de reflexão.

### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O PSS, nas condições descritas no início dessa seção, foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura que possibilitou maior resolução e observação de detalhes que não foram vistos no microscópio óptico.

Na obtenção de uma imagem por microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons finamente focalizado incide na superfície da amostra (figura 3.13) que deve ser condutora de eletricidade, ou, se não o for, um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre ela.

A fonte de elétrons é um filamento de tungstênio que emite elétrons por aquecimento quando se passa uma corrente elétrica por ele. Uma vez emitidos, os elétrons são acelerados mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre

1 kV e 30 kV. O sistema de lentes magnéticas condensadoras e objetivas reduz o tamanho do ponto a um diâmetro de 2-10  $\mu\text{m}$  quando atinge a amostra.

O sistema de lentes condensadoras, consistindo de uma ou mais lentes, possibilita o controle da convergência do feixe de elétrons que atinge a lente objetiva, a qual determina o tamanho do feixe que atinge a superfície da amostra.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) possui, dentro da lente objetiva, dois pares de bobinas eletromagnéticas sendo que um par deflete o feixe através da amostra na direção x e o outro na direção y. A varredura é controlada pela aplicação de um sinal elétrico em um par de bobinas, que faz com que o feixe de elétrons incida na amostra por um lado do eixo central do sistema de lentes. Pela variação do sinal elétrico neste par de bobinas, ou seja, as bobinas x, em função do tempo, o feixe de elétrons é movido em linha reta através da amostra e depois volta a sua posição original. Após completar a varredura da linha, o outro conjunto de bobinas, neste caso as bobinas y, é usado para defletir levemente o feixe, sendo repetida a varredura do feixe pelas bobinas x. A figura 3.13 mostra um diagrama esquemático de um MEV com microssonda. [8]

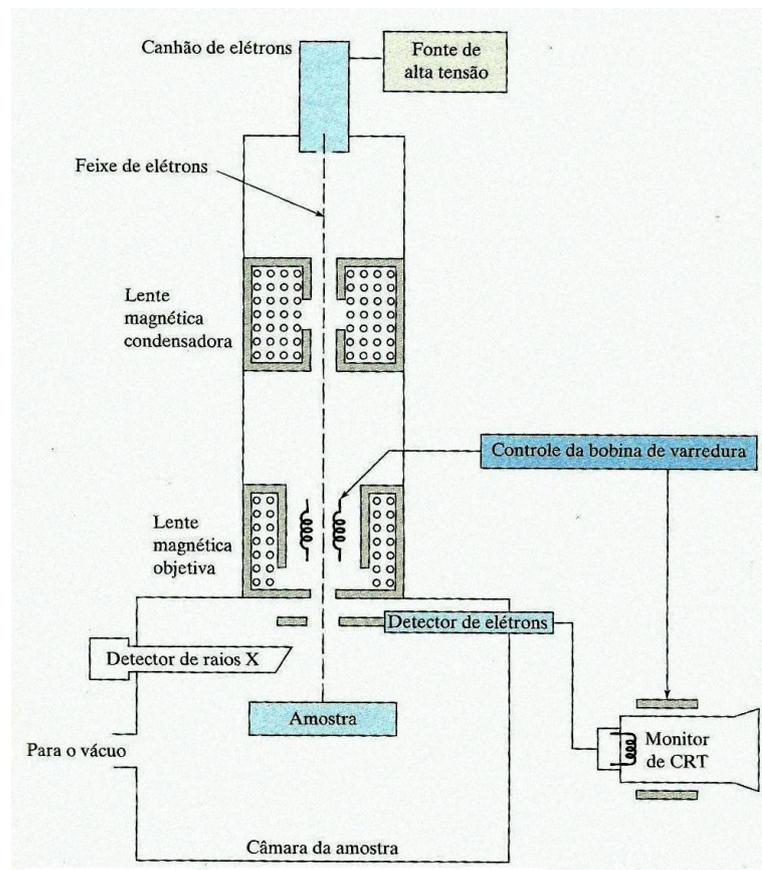


Figura 3.13: Esquema de um MEV com detector de elétrons e de raios-X. (obtido da referência [8])

A microscopia eletrônica de varredura, neste trabalho, foi realizada na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) na faculdade de Engenharia Mecânica utilizando-se do microscópio da marca JEOL, modelo ZxA-840A. Neste experimento, a morfologia da superfície do PSS foi analisada com esse equipamento operando a 25 kV e antes da análise os sensores foram recobertos com carbono.

## REFERÊNCIAS

- [1] **NASCIMENTO, Valberes B.** *Eletrodos fabricados por “silk-screen”*. Química Nova. 1998. p. 614 - 629.
- [2] **NUSSENZVEIG, H. Moysés.** O potencial eletrostático. In: NUSSENZVEIG, H. Moysés. *Curso de Física Básica 3: eletromagnetismo*. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1997. Cap. 4. p. 41 - 74.
- [3] **YANG, M. J.; LI, Y.; CAMAIONI, N.; CASALBORE-MICELI, G.; MARTELLI, A.** *Polymer electrolytes as humidity sensors: progress in improving an impedance device*. Sensors and Actuators B. 2002. n. 86, p. 229 - 234.
- [4] **MARTINS, Cristiane R.; RUGGERI, Giacomo; DE PAOLI, Marco-A.** *Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene*. J. Braz. Chem. Soc. 2003. n. 5, p. 797 - 802.
- [5] **GOLDENSTEIN, Hélio.** *Microscopia óptica*. 16 p. Disponível em:  
< <http://www.ebah.com.br/microscopia-otica-pdf-pdf-a666.html> > Acesso em 18 nov. 2010.
- [6] **PADILHA, Angelo F.; AMBROSIO, Francisco Filho.** *Microscopia*. In: PADILHA, Angelo F.; AMBROSIO, Francisco Filho. *Técnicas de análise micro estrutural*. 1. ed. Hemus, 2004. Cap. 4. p. 85 - 112.
- [7] **CALLISTER, William D. Jr.** *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons. Tradução de SOARES, Sérgio M. S. *Ciência e engenharia de materiais*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 208. Cap. 4. p. 59 - 80.

[8] **HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R.** *Principles of instrumental analysis 6<sup>th</sup> edition*. Tradução de PASQUINI, Celio, *et al.* 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. Cap 21. p. 603 - 640.

## Capítulo 4

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

A idéia de procurar meios de processar sensores de umidade poliméricos de baixo custo e rápido tempo de resposta, além da compreensão dos mecanismos de condução envolvidos, motivou nosso trabalho. Escolheu-se trabalhar com os polímeros sulfonados porque são materiais promissores como sensores de umidade. No capítulo anterior foram apresentados como foi feita a caracterização do poliestireno sulfonado por espectroscopia de impedância, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Neste capítulo serão mostrados os resultados da influência da temperatura, umidade e frequência sob os valores de impedância do sensor de umidade e imagens do filme PSS-22mol% antes e depois de ser exposto aos extremos de temperatura (50 °C) e umidade (35 RH%).

### 4.1 ANÁLISE POR EIE

Tendo em vista que a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica importante para identificar os mecanismos de condução dos sensores de

umidade [1] medidas de espectroscopia de impedância foram feitas no sensor seguindo o procedimento apresentado no capítulo 3. Após coleta dos resultados experimentais iniciou-se a análise dos resultados para identificar o circuito equivalente que melhor os representasse. Na figura 4.1 são apresentados gráficos de Nyquist,  $-Z''$  versus  $Z'$ , para o sensor de umidade sob quatro umidades diferentes e para as temperaturas de 30 °C e 40 °C. Nessa figura círculos abertos representam medidas na temperatura de 40 °C e quadrados abertos medidas na temperatura de 30 °C, para as umidades de 35 RH%, 60 RH%, 80 RH% e 90 RH%. Estas medidas também foram realizadas para outros oito valores de umidade de 5 RH% em 5 RH%, entre as umidades apresentadas na figura 4.1. Verifica-se nessa figura que a dependência da impedância com a frequência varia com a umidade.

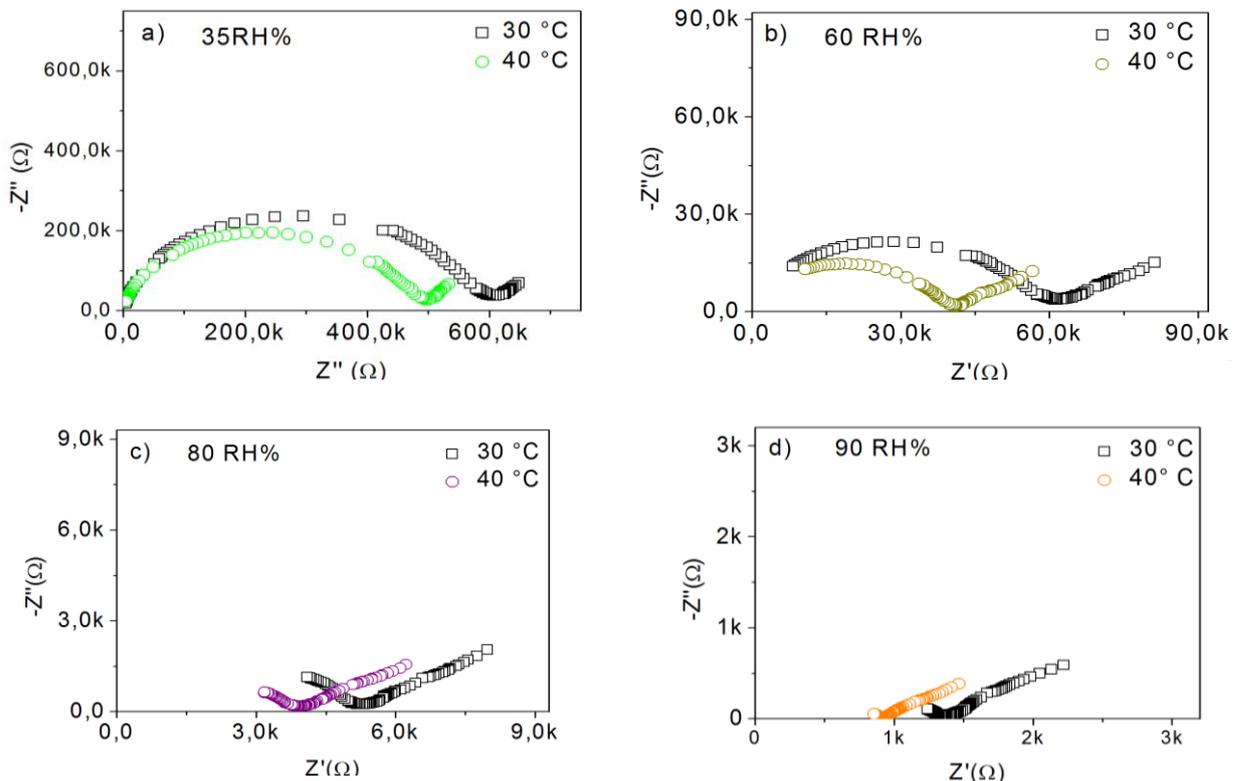


Figura 4.1: Gráficos de Nyquist para o sensor de umidade PSS-22mol% sob as temperaturas de 30 °C (quadrados) e 40 °C (círculos) e umidades a) 35 RH%, b) 60 RH%, c) 80 RH% e d) 90 RH%.

Na figura 4.1 observa-se um semicírculo com o centro abaixo do eixo real na região de altas frequências e com o diâmetro do arco diminuído com o aumento da temperatura e umidade. Essa redução está associada ao aumento de condutividade do material do sensor por aumento de portadores de carga (i.e. maior número de

íons  $H^+$ ) e/ou mobilidade de acordo com a referência [2] e a teoria apresentada no capítulo 2. Os resultados da referência [2] mostraram também que a partir de  $65\text{ }^\circ\text{C}$  o diâmetro do arco começou a aumentar devido à desidratação do filme, para as membranas de eletrólitos poliméricos (PEM), estudadas por essa referência. O semicírculo observado na figura 4.1 é causado pelos processos de polarização que ocorrem no material do sensor e pode ser representado por um circuito equivalente de um resistor, que representa a resistência de transferência de carga, e um capacitor em paralelo, que representa a capacitância de dupla camada. [1, 3] O papel dessa capacitância tornou-se mais significativo em umidades elevadas (figuras 4.1 c) e d)), pois a resistência de transferência de carga diminuiu com o aumento da umidade e temperatura, como pode ser visto na tabela 4.1 e na figura 4.1.

Tabela 4. 1:  $R_\Omega$  resistência de contato,  $R_{ct}$  resistência de transferência de carga,  $C_d$  capacitância de dupla camada e  $\tau$  tempo de relaxação, obtidos através dos gráficos de Nyquist e das figuras 4.2 e 4.3 para as umidades de 35 RH% a 65 RH% e temperaturas de a)  $30\text{ }^\circ\text{C}$  e b)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Acima de 65 RH% não foi possível calcular esses parâmetros.

a)

RH%	$R_\Omega$ (k $\Omega$ )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	$C_d$ (pF)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )
35	2,4	597,7	74,7	8,00
40	3,4	402,9	122,1	5,31
45	3,5	250,8	90,0	3,12
50	4,3	165,5	150,6	2,12
55	4,2	95,7	174,7	1,33
60	3,9	55,2	138,6	0,76
65	3,6	29,9	159,3	0,44

b)

RH%	$R_\Omega$ (k $\Omega$ )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	$C_d$ (pF)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )
35	2,8	519,9	93,0	5,00
40	3,9	304,6	56,8	2,84
45	3,1	194,1	91,3	1,90
50	4,6	119,0	127,0	1,22
55	5,6	65,4	143,1	0,75
60	2,8	39,0	174,7	0,42
65	2,5	20,2	118,2	0,23

Seguindo um dos resultados apresentados na figura 4.1 da direita para a esquerda, (i.e. da região de baixas frequências para as mais elevadas), observa-se inicialmente uma reta de inclinação  $\phi$  seguida por um semicírculo já reportado no parágrafo anterior. Relativo à reta pode-se observar que esta praticamente não mudou de inclinação para umidades acima de 50 RH% (tabela 4.2), que é quando essa começou a ficar mais bem definida na região de baixas frequências, com o

aumento da umidade e temperatura . Sob baixa umidade a reta foi pequena (vide figura 4.1 a) e b)), mas com o aumento da umidade o semicírculo se tornou cada vez mais incompleto e a reta ligada a ele ficou mais acentuada (figura 4.1 c) e d)). A reta ligada aos semicírculos é atribuída aos processos de transporte difusivo dos íons  $H^+$  das moléculas de água dentro do material polimérico (i.e. associados à impedância de Warburg). [3] Os gráficos de Nyquist, apresentados na figura 4.1, podem ser representados pelo circuito equivalente de Randles mostrado na figura 2.9 do capítulo 2.

Os coeficientes de Warburg  $\sigma$ , relacionados à difusividade do meio, foram obtidos conforme descrito na seção 2.5.  $\sigma$  foi calculado para cada temperatura e umidade de 35 RH% a 65 RH%, a partir da intercessão da reta, que caracteriza os processos difusivos, com o eixo real (figura 4.1). [4] Para esse cálculo considerou-se que no ponto de intercessão  $Z' = x$  e  $Z'' = 0$ , e substituíram-se esses valores, que foram obtidos dos gráficos da figura 4.1, na equação (2.24) obtendo-se:

$$\sigma = \left( \frac{R_{\Omega} + R_{ct} - x}{2C_d} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Os valores de  $\sigma$  se encontram na tabela 4.2. Como podemos observar  $\sigma$  diminuiu mais significativamente com a umidade do que aumentou com a temperatura.  $\sigma$  caracteriza os processos difusivos, e pode ser usada para o cálculo do coeficiente de difusão, como mostrado na equação (2.16) no capítulo 2. Entretanto, para se chegar aos respectivos coeficientes de difusão, seria necessário obter a concentração dos íons na solução, o que não foi possível determinar. Para tanto, seria necessário obter a concentração de água absorvida no filme de PSS. Pela equação (2.16) percebemos que o coeficiente de Warburg deve diminuir à medida que a difusão dos íons  $H^+$  dentro do polímero aumenta. Com a predominância dos processos difusivos, ou seja, uma diminuição de  $\sigma$ , ocorre uma diminuição da resistência a transferência de carga, como mostra a tabela 4.1. A diminuição de  $R_{ct}$  ocorreu porque o transporte de íons dentro do material se tornou mais fácil e por isso a difusão prevaleceu no polímero, o que acarretou em um aumento do coeficiente de difusão e uma diminuição do coeficiente de Warburg. Esse mesmo processo foi descrito pela referência [4], onde o coeficiente de difusão foi encontrado para representar a difusão de cloretos através dos poros na superfície

de diferentes tipos de concreto e pela referência [5] para descrever a influência de quatro aminoácidos diferentes sob a corrosão de uma célula de cobre em uma solução de  $H_2SO_4$  com  $O_2$  saturado.

Tabela 4. 2:  $\phi$ , inclinação da reta que caracteriza que os processos difusivos, e  $\sigma$ , coeficiente de Warburg, obtidos através dos gráficos de Nyquist para as umidades de 35 RH% a 90 RH% e temperaturas de a) 30 °C e b) 40 °C.

a)

RH %	$\phi$	$\sigma(10^6 \cdot \Omega \cdot s^{-1/2})$
35	*	11,40
40	37,9°	10,85
45	39,5°	5,63
50	35,3°	4,60
55	34,7°	3,16
60	31,7°	2,25
65	29,4°	1,77
70	31,0°	1,80
75	32,5°	*
80	33,3°	*
85	37,4°	*
90	33,6°	*

b)

RH %	$\phi$	$\sigma(10^6 \cdot \Omega \cdot s^{-1/2})$
35	*	14,10
40	44,5°	12,00
45	46,0°	5,83
50	33,7°	4,66
55	35,2°	3,70
60	31,8°	2,81
65	33,0°	1,80
70	32,8°	*
75	31,2°	*
80	30,8°	*
85	32,3°	*
90	32,1°	*

\* não foi possível calcular os valores de  $\sigma$  para as umidades acima de 65 RH% por limitações em 1,00 MHz do medidor LCR utilizado. É necessário calcular  $C_d$  a partir de  $\tau$  e  $\psi_{ZC}$  para se obter  $\sigma$ .

Para se analisar o comportamento das partes real e imaginária da impedância com a frequência para as várias umidades medidas, são apresentados os gráficos das figuras 4.2 e 4.3. Essa representação é equivalente a da figura 4.1, porém apresentando a dependência explícita da impedância com a frequência e separando as partes real e imaginária. Para frequências mais baixas tem-se o equivalente do extremo a direita da figura 4.1 e para frequências mais elevadas o extremo da esquerda da figura 4.1. Assim, nas figuras 4.2 e 4.3, observa-se uma leve redução de ambas às partes da impedância com a frequência, associada ao comportamento de Warburg, seguida por uma faixa de valor praticamente constante e que se estende por várias décadas e terminando no processo de relaxação dielétrica que é caracterizado pela região em que  $-Z''$  passa por um máximo e  $Z'$  reduz para seu menor valor. A principal característica que pode ser observada nesses gráficos é o fato da impedância para o filme PSS ser praticamente real e constante em uma ampla faixa de frequências (entre 120 Hz e 5 kHz). Esta faixa constante é observada

em todas as medidas realizadas nas umidades de 35 RH% a 90 RH% para as temperaturas de 30 °C e 40 °C. O valor de impedância nessa faixa constante varia, entretanto com a umidade e temperatura. Como mostrado pela referência [6] essa propriedade do PSS de apresentar uma ampla faixa de invariabilidade com a frequência pode ser explorada para sua utilização como sensor de umidade.

Nas figuras 4.2 e 4.3 quadrados abertos em preto representam  $Z'$  e círculos abertos em vermelho  $-Z''$ . Sob a temperatura de 30 °C e a baixas frequências a impedância do sensor de umidade diminuiu de 650 k $\Omega$  para 1,8 k $\Omega$  entre as umidades de 35 RH% e 90 RH% respectivamente (figura 4.2). Já com o aumento da temperatura para 40 °C a impedância do filme de PSS diminuiu de 530 k $\Omega$  para 1,3 k $\Omega$  na mesma faixa de umidade (figura 4.3). Através desses valores observou - se que a impedância variou muito mais com a umidade relativa do que com a temperatura.

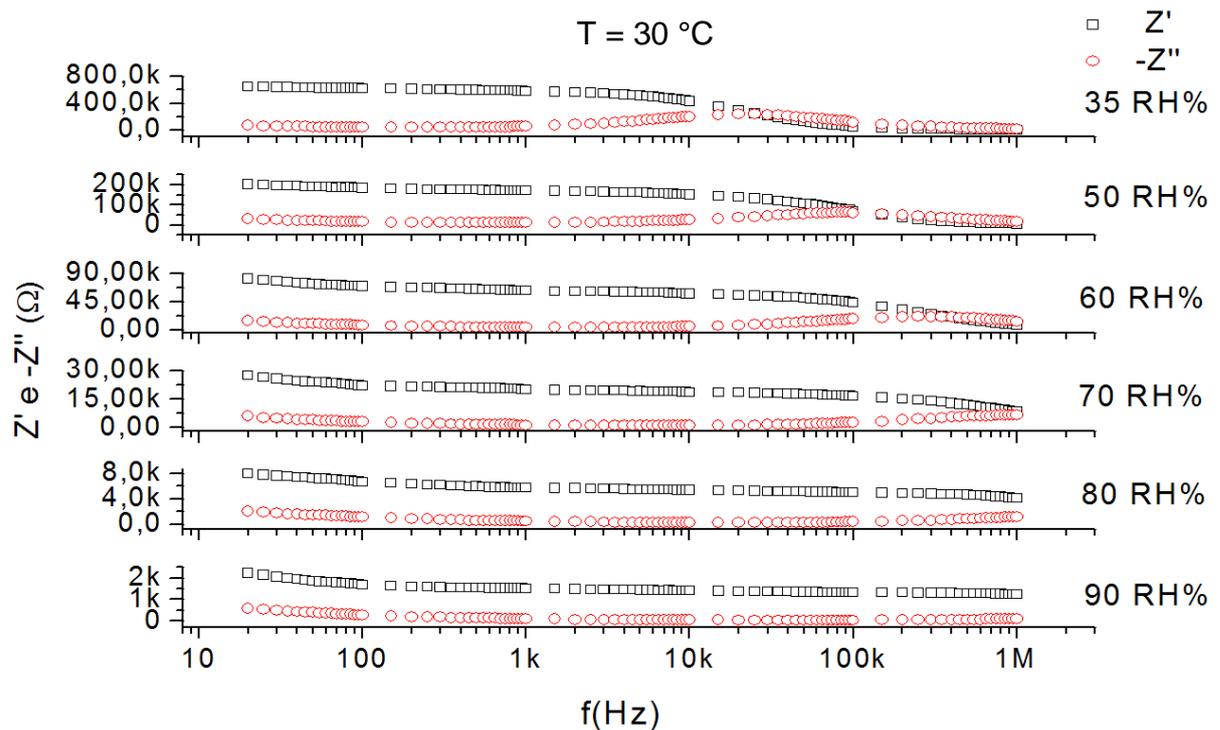


Figura 4.2: Respostas em frequências obtidas através da espectroscopia de impedância do sensor de umidade submetido à temperatura fixa de 30 °C. No eixo das ordenadas se encontra a parte real ( $Z'$ ) e o negativo da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e nas abscissas a frequência. Cada gráfico foi obtido a uma umidade relativa fixa indicada a sua direita. O eixo das abscissas se encontra na escala logarítmica e é o mesmo para todas as umidades.

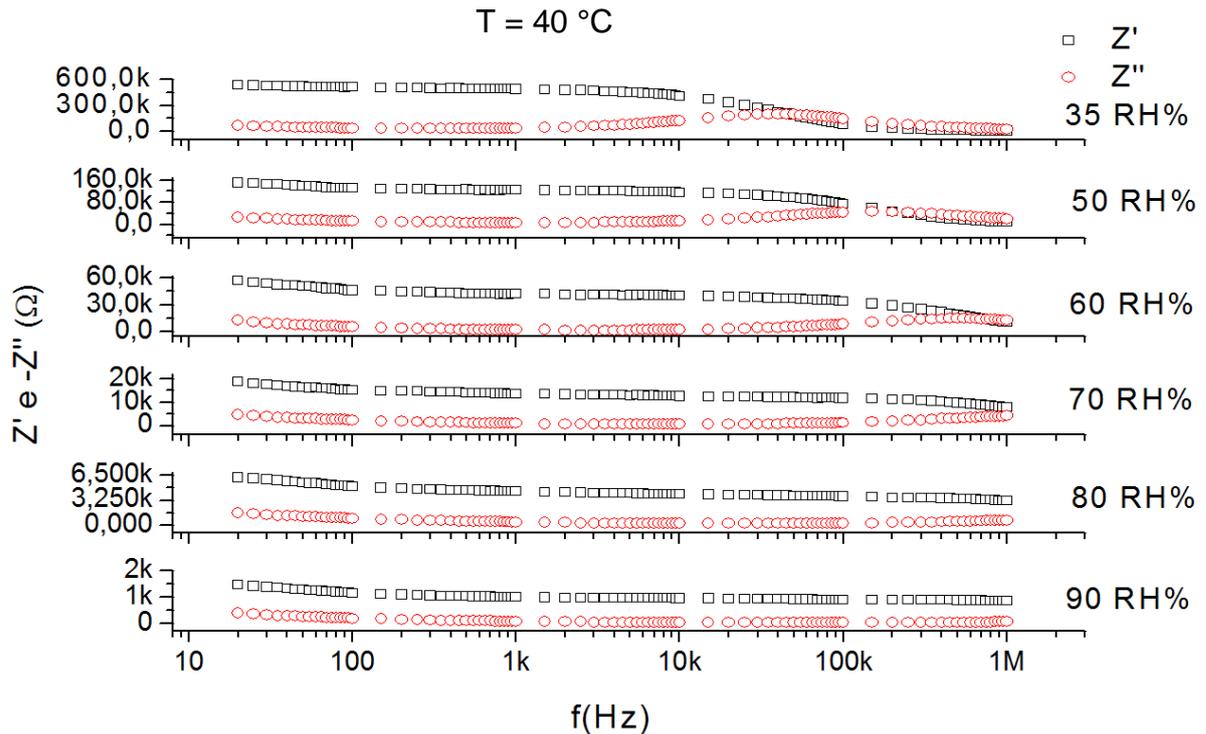


Figura 4.3: Respostas em freqüências obtidas através da espectroscopia de impedância do sensor de umidade submetido à temperatura fixa de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No eixo das ordenadas se encontra a parte real ( $Z'$ ) e o negativo da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e nas abscissas a freqüência. Cada gráfico foi obtido a uma umidade relativa fixa indicada a sua direita. O eixo das abscissas se encontra na escala logarítmica e é o mesmo para todas as umidades.

Na região de freqüências dominada pelo fenômeno da relaxação, foi calculado o tempo de relaxação através das equações (2.32), (2.33) e (2.34) apresentadas no capítulo 2. A freqüência utilizada na equação (2.32) foi tirada do ponto máximo de  $-Z''$  (figuras 4.2 e 4.3).  $\tau$  está apresentado na figura 4.4 para as temperaturas de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  em quadrados pretos e vermelhos respectivamente. Podemos observar que o tempo de relaxação é menor a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e que diminuiu exponencialmente com o aumento da umidade (observe que as ordenadas estão em escala Log). Foram apresentados  $\tau$  para umidades relativas até 65 RH% porque em umidades maiores a freqüência em que o máximo de  $-Z''$  ocorre extrapola o limite de 1,00 MHz do equipamento LCR-8101 utilizado. Com o aumento da temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ocorreu uma diminuição no tempo de relaxação porque a resistência a transferência de carga diminuiu o que está de acordo com a teoria apresentada no capítulo 2. Os valores do tempo de relaxação se encontram na tabela 4.2.

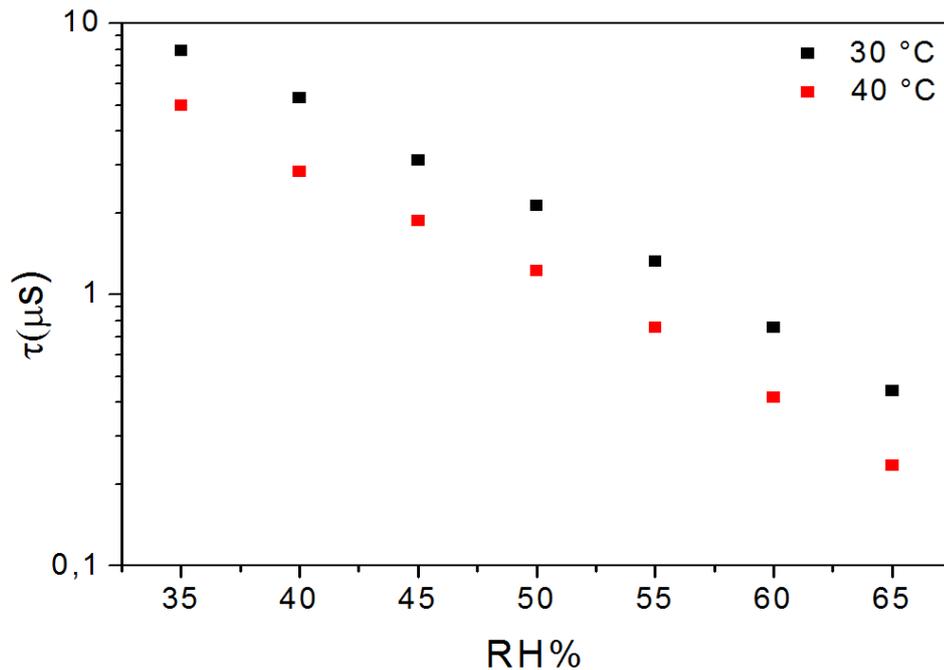


Figura 4.4: Tempo de relaxação do sensor de umidade obtido entre as umidades de 35 RH% e 65 RH% e temperaturas de 30 °C e 40 °C. O eixo das ordenadas se encontra na escala Log.

Pode-se observar que o valor de  $Z$  na região de fraca dependência com a frequência (figura 4.6), assim como o tempo de relaxação (figura 4.4), têm uma variação exponencial simples com a umidade relativa. Entretanto, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é muito mais simples medir a impedância, em frequência definida na faixa praticamente independente da frequência, do que o tempo de relaxação. Assim, as frequências 120 Hz e 1,00 kHz foram escolhidas para se estudar, separadamente, a dependência da impedância do sensor de umidade com a temperatura e umidade. Nessas frequências, como se observou nas figuras 4.2 e 4.3, os valores da impedância não variaram significativamente.

A variação da impedância com a temperatura foi feita nas umidades de 90 RH% a 45 RH% ao passo de 5 RH% e nas temperaturas de 20 °C a 50 °C ao passo de 1 °C. Na figura 4.5 encontra-se um gráfico do módulo da impedância (em escala Log), em função da temperatura para as umidades de 85 RH%, 70 RH%, 60 RH% e 45 RH%. Como se pode observar as curvas da impedância a 120 Hz e 1,00 kHz foram praticamente as mesmas o que indica se tratar da região de fraca dependência com a frequência como mostrado nas figuras 4.2 e 4.3, ou seja, as medidas foram realizadas fora da relaxação dielétrica e condução difusiva do PSS-22mol%. Através da figura 4.5 percebe-se claramente que os valores da

impedância do sensor de umidade de PSS dependem muito mais das variações da umidade do que da temperatura, pois de 45 RH% para 85 RH% a impedância reduziu em duas ordens de grandeza enquanto que uma variação da temperatura de 20 °C para 50 °C não alterou a ordem de grandeza da impedância.

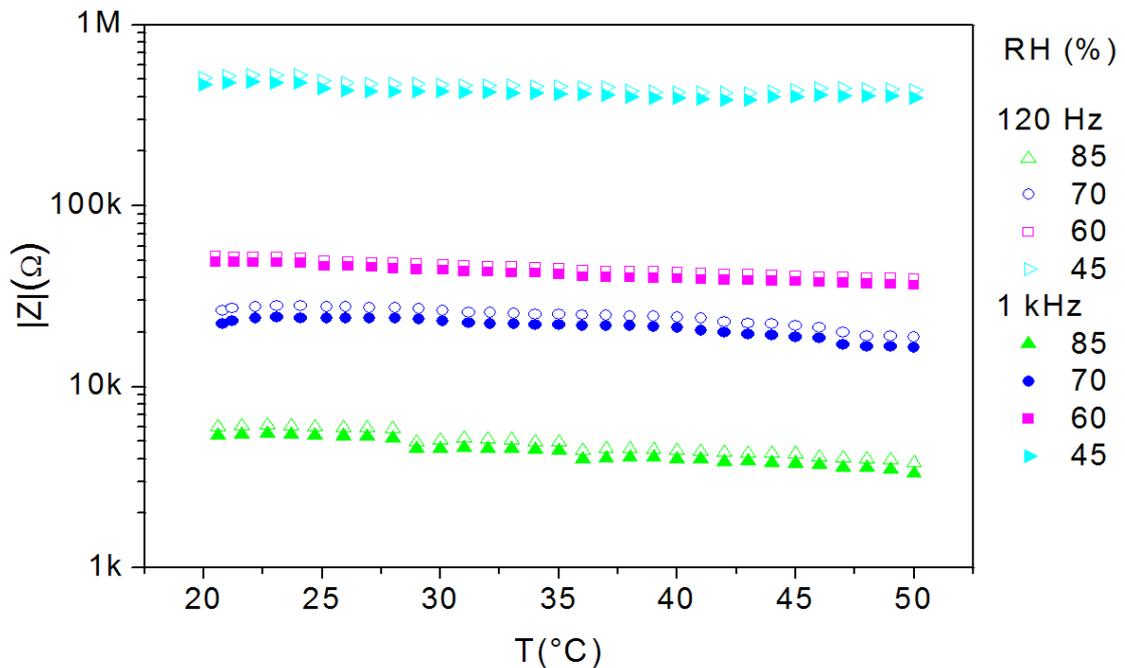


Figura 4.5: Dependência do módulo da impedância com a temperatura para as frequências de 120 Hz e 1,00 kHz e umidades de 85 RH% ( $\blacktriangle$ ), 70 RH% ( $\bullet$ ), 60 RH% ( $\blacksquare$ ) e 45 RH% ( $\blacktriangleright$ ).

Como a impedância do sensor depende mais da umidade que da temperatura mediu-se a impedância do sensor em função da umidade relativa na faixa de 35 RH% a 90 RH% ao passo de 5 RH% para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C na frequência de 1,00 kHz (figura 4.6). Na figura 4.6 a impedância cai linearmente, na escala logarítmica, de 838,2 k $\Omega$  para 2,2 k $\Omega$ , de 575,7 k $\Omega$  para 1,6 k $\Omega$  e de 480,8 k $\Omega$  para 1,05 k $\Omega$  em função da umidade relativa para as temperaturas de 20 °C, representada por quadrados, 30 °C por círculos e 40 °C por triângulos, respectivamente. Esse comportamento exponencial decrescente foi ajustado com o modelo empírico:

$$Z = Z_0 * 10^{-BRH \%} \quad (4.2)$$

onde  $Z_0$  é a impedância do sensor submetido a uma umidade fixa de 0 RH% e  $B$  é coeficiente do expoente. Os valores de  $Z_0$  e  $B$ , obtidos a partir dos ajustes dos dados da figura 4.6, são apresentados na tabela 4.3.

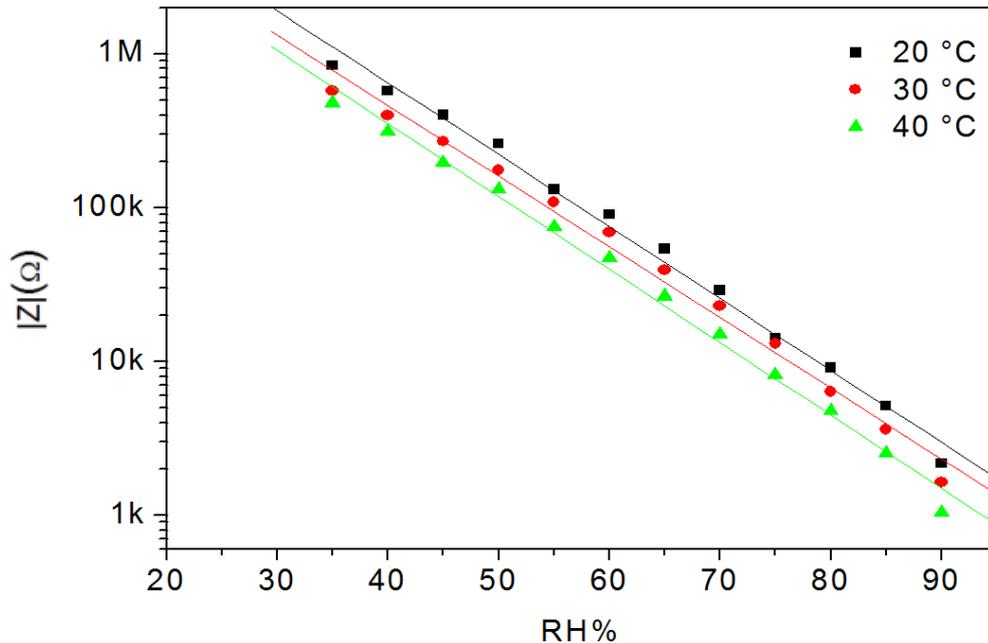


Figura 4.6: Módulo da impedância em função da umidade relativa para as temperaturas de 20 °C (■), 30 °C (●) e 40 °C (▲). Ajustes realizados com o modelo (4.2) em linhas na mesma cor dos dados.

Tabela 4.3: Coeficientes obtidos através dos ajustes com a equação (4.2) para os dados da figura 4.6.

$T$ (°C)	$Z_0$ (MΩ)	$B$ (RH <sup>-1</sup> )
20	48,3 ± 1,2	0,040 ± 0,001
30	31,8 ± 1,2	0,045 ± 0,001
40	27,7 ± 1,2	0,047 ± 0,001

Os valores dos coeficientes apresentados na tabela 4.3 variam pouco com a temperatura quando comparados com a variação sofrida pela impedância com a umidade relativa como já mostrado na figura 4.5. Mas, para se construir um sensor de umidade mais preciso é necessário também quantificar o quanto que a impedância varia com a temperatura, e para isso foi feito um gráfico de  $Z_0$  e  $B$  em função da temperatura (figura 4.7). De forma a considerar uma adaptação ao modelo da equação (4.2) considerou-se uma inclusão no seu expoente de coeficiente

multiplicado pela temperatura e outro pelo produto da temperatura e umidade relativa conforme a equação:

$$Z = Z_t * 10^{-(FT + ARH \% + GTRH \%)} \quad (4.3)$$

Na equação (4.3)  $Z_t$  é a impedância a 0 °C e 0 RH% e  $F$ ,  $A$  e  $G$  são obtidos dos ajustes de  $Z_0$  em função de  $T$ , de  $Z$  em função de RH% a 0 °C e de  $B$  em função de  $T$ , respectivamente. Com o eixo das ordenadas em escala Log (figura (4.7 a)) foram realizados ajustes lineares e obtidos os seguintes coeficientes:

$$Z_t = (80,3 \pm 1,3) M\Omega$$

$$F = (0,012 \pm 0,004) ^\circ C^{-1}$$

$$A = (0,034 \pm 0,003) RH^{-1}$$

$$G = (3,5 \pm 0,9) RH^{-1} ^\circ C^{-1}$$

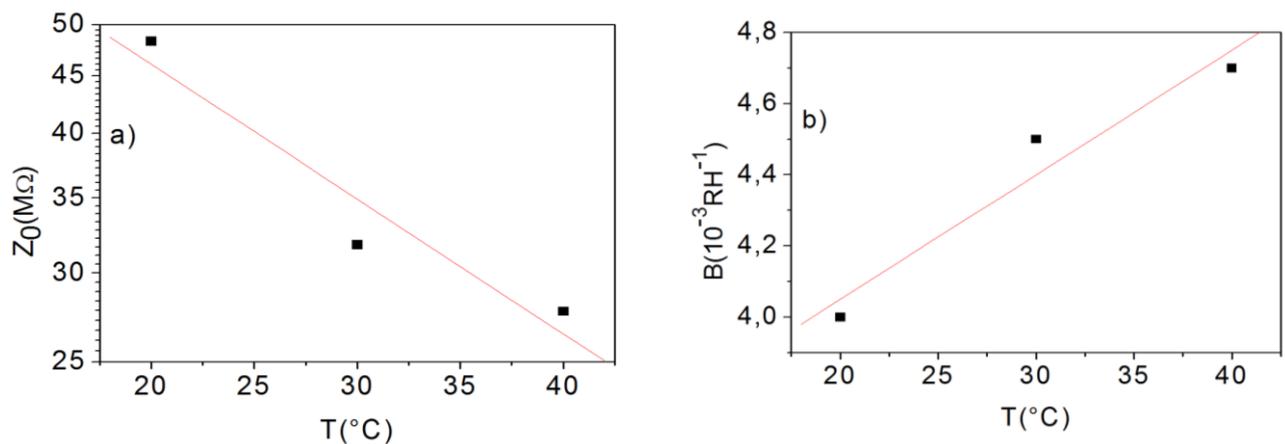


Figura 4.7: Gráficos obtidos para quantificar como a)  $Z_0$  e b)  $B$  variam com a temperatura.

Ao se comparar os dados das figuras 4.5 e 4.6 percebe-se que os valores de impedância na figura 4.5 são menores, em uma mesma umidade e temperatura, do que os valores apresentados na figura 4.6. Isso ocorreu porque os dados dessas figuras foram obtidos de formas diferentes. Na figura 4.5 fixou-se a umidade e variou-se a temperatura ao passo de 1 °C, já na figura 4.6 fixou-se a temperatura e variou-se a umidade ao passo de 5 RH%, como explicado no capítulo 3. Devido a essa diferença nos processos de medida percebeu-se que quando o sensor ficou exposto mais tempo a uma determinada umidade, no caso da figura 4.5, a água teve mais tempo de se difundir no polímero e alcançar os contatos, mas quando o tempo

de exposição do sensor a certa umidade diminuiu (figura 4.6) a quantidade de água que se difundiu dentro do material polimérico, chegou aos contatos interdigitados e sofreu eletrólise foi menor, por isso, os valores de impedância apresentados nesse caso foram maiores.

Para os dados que se encontram na figura 4.5 foi feito um ajuste semelhante ao feito na figura 4.6 e alguns de seus valores se encontram na tabela 4.4. Ao se comparar os coeficientes dessa tabela com a tabela 4.3 percebe-se realmente que eles são menores. Esses resultados mostraram que algumas características do filme PSS-22mol% precisam ser melhoradas para aplicações tecnológicas. Essa otimização pode ser feita através da diminuição da espessura do filme polimérico para reduzir o tempo de difusão da água e/ou aumentando a porosidade do polímero para aumentar a área de contato desse com o meio pois, como será mostrado nas imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura na próxima seção, o filme estudado foi bem compacto, ou seja, não apresentou muitos poros o que contribuiu para um maior tempo gasto para a difusão da água.

*Tabela 4.4: Coeficientes obtidos através do ajuste dos dados da figura 4.5.*

$T$ ( $^{\circ}C$ )	$Z_0$ ( $M\Omega$ )	$B$ ( $RH^{-1}$ )
22	$42,9 \pm 1,4$	$0,049 \pm 0,002$
32	$28,9 \pm 1,4$	$0,046 \pm 0,002$
42	$25,4 \pm 1,4$	$0,045 \pm 0,002$

De acordo com Camaioni 2008 [6] a variação da impedância com a umidade a uma temperatura fixa está relacionada com a mobilidade dos íons. Sob baixas umidades a quantidade de moléculas de água dentro do filme polimérico era pequena e os íons  $H^+$  formados pela eletrólise da água interagiram com os grupos polares do PSS ( $\sim SO_3H$ ) o que diminuiu a mobilidade desses íons. Com o aumento da umidade e devido ao fato dos grupos polares do PSS já estarem blindados, a interação entre os íons  $H^+$  da água e os grupos  $\sim SO_3H$  do PSS diminuiu e conseqüentemente houve um aumento da mobilidade desses íons. [7, 8, 9] A movimentação dos íons está relacionada com um processo ativado pela água absorvida onde seus íons formados pela eletrólise interagem com os íons do PSS. [7] Portanto, o aumento da mobilidade ocasiona uma queda da impedância, o que

está de acordo com os resultados experimentais encontrados. Portanto, pode se concluir que o aumento da condutividade do sensor com a umidade foi devido ao aumento da mobilidade de íons na fase líquida.

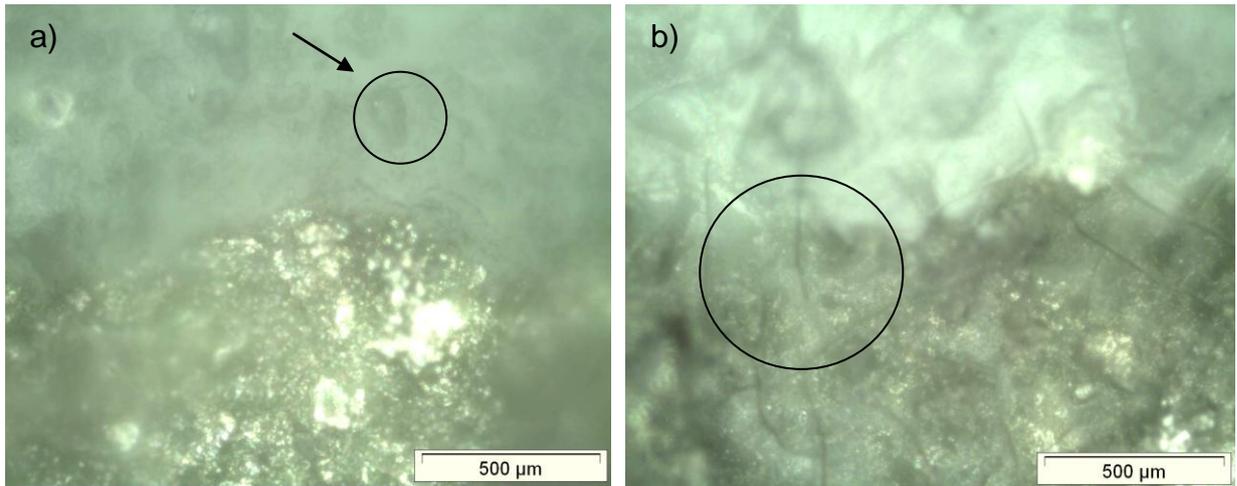
Um modelo para a movimentação dos íons a umidades elevadas, onde a impedância de Warburg prevalece, é baseado na hipótese que os íons migram através da água absorvida no filme polimérico.

Através do estudo da variação da impedância com a temperatura, a umidade constante, não foi possível calcular valores da energia de ativação para melhor esclarecer o mecanismo de transporte por íons no material, pois a faixa de temperatura em estudo não foi suficiente, mas os gráficos de espectroscopia de impedância forneceram informações importantes como mostrado nesse capítulo.

## 4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV

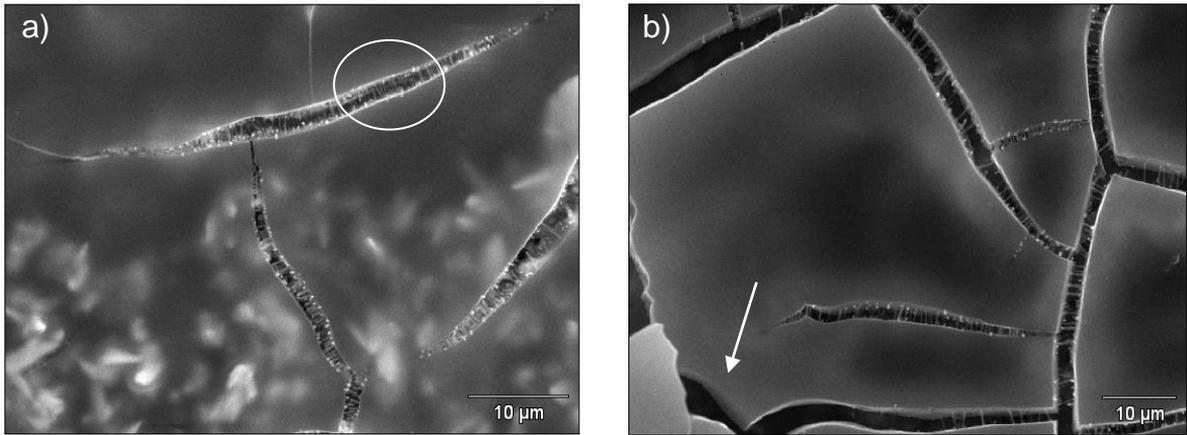
O sensor de umidade de PSS após ser exposto aos extremos de umidade (35 RH%) e de temperatura (50 °C) por um longo período passou a apresentar valores de impedância bem acima do observado anteriormente. Para verificar se o que estava acontecendo era propriedade intrínseca do filme polimérico ou se algo havia ocorrido com ele durante o aquecimento a baixas umidades foi feita microscopia óptica no sensor de umidade antes e depois desse ser exposto a extremos de umidade (35 RH%) e temperatura (50 °C).

Na figura 4.8 a) se encontra a micrografia óptica do filme polimérico antes de sofrer exposição a altas temperaturas e baixa umidades. Nela se observa uma superfície contínua com algumas bolhas, conforme indicado na figura por um círculo e uma seta, devido ao filme depositado por *dip coating*, as duas cores da figura representam o substrato (clara) e a tinta condutora (parte escura). A micrografia da figura 4.8 b) é do filme de PSS após sofrer exposição a temperatura e umidade da forma explicada no parágrafo anterior. Como foi observado, o filme apresentou rachaduras que ocasionaram um aumento dos valores da impedância em relação ao filme nas condições da figura 4.8 a), como indicado por um círculo.



*Figura 4.8: Micrografias ópticas do filme de PSS-22mol% a) antes e b) depois de sofrer exposição aos extremos de temperatura (50 °C) e umidade (35 RH%).*

Para melhor observar o aspecto do filme PSS-22mol% também foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias mostradas na figura 4.9 foram feitas de forma a capturar a imagem que resumisse as características de toda a amostra. A figura 4.9 a) mostra o filme antes de ser aquecido até 50 °C sob uma umidade 35 RH%. A superfície desse filme apresentou algumas fraturas que são características próprias das ligações entre cadeias do material e dentro delas, em sua superfície, há presença de filamentos, indicado por um círculo. Já o filme depois de ser aquecido até 50 °C a umidade de 35 RH% (figura 4.9 b)) apresentou, quando comparado a figura 4.9 a), um maior número de fraturas e essas com menos filamentos e uma largura maior, além do que, o filme começou a se soltar do substrato, como pode ser observado no canto inferior à esquerda da figura 4.9 b), indicado por uma seta.



*Figura 4.9: Imagens obtidas (por MEV) no filme de PSS-22-mol% a) antes e b) depois de ser aquecido até 50 °C sob a umidade de 35 RH%.*

Esses resultados apresentados pelas micrografias, ópticas e de varredura, sugerem que o sensor de umidade produzido com poliestireno sulfonado a 22-mol%, não pode ser submetido, ao mesmo tempo, a baixas umidades ( $\leq 35$  RH%) e temperaturas altas ( $\geq 50$  °C).

## REFERÊNCIAS

- [1] **SU, Pi-Guey; HUANG, Lin-Nan.** *Humidity sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/polypyrrole composite thin films.* Sensor and Actuators B. 2007. n. 123, p. 501 - 507.
- [2] **CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S.D; KALIAGUINE, S.** *PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy.* Catalysis Today. 2003. n. 82, p. 195 - 206.
- [3] **TONOSAKI, T.; OHO, T.; ISOMURA, K.; OGURA, K.** *Effect of the protonation level of poly (o-phenylenediamine) (PoPD) on the ac impedance of humidity sensitive PoPD/ poly (vinyl alcohol) composite film.* Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. n. 520, p. 89 - 93.
- [4] **VEDALAKSHMI, R.; SARASWATHY, V.; SONG, Ha-Won; PALANISWAMY, N.** *Determination of diffusion of coefficient of chloride in concrete using Warburg.* Corrosion Science. 2009. n. 51, p. 1299 - 1307.
- [5] **AMIN, Mohammed A.; KHALED K. F.** *Copper corrosion inhibition in O<sub>2</sub>-saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.* Corrosion Science. 2010. n. 52, p. 1194 - 1204.
- [6] **RUBINGER, C.P.L.; MARTINS, C.R.; DE PAOLI, M.A; RUBINGER, R.M.** *Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization.* Sens. Actuators B. 2007. n. 123, p. 42 - 49.
- [7] **CAMAIONI, N.; CASALBORE-MICELI, G.; LI, Y.; YANG, M. J.; ZANELLI, A.** *Water activated ionic conduction in cross-linked polyelectrolytes.* Sensors and Actuators B. 2008. n. 134, p. 230 - 233.

- [8] **YANG, M. J.; SUN, H. M.; CASALBORE-MICELI, G.; CAMAIONI, N.; MARI, C. M.** *Poly (proparyil alcohol) doped with sulfuric acid, a new proton conductor usable for humidity sensor construction.* Synthetic Metals. 1996. n. 81, p. 65 – 69.
- [9] **CASALBORE-MICELI, G.; YANG, M. J.; CAMAIONI, N.; MARI, C. M.; LI, Y.; SUN, H; LING, M.** *Investigations on the ion transport mechanism in conducting polymer films.* Solid State Ionics. 2000. n. 131, p. 311 - 321.

## Capítulo 5

# CONCLUSÃO

Esse trabalho consistiu no desenvolvimento de um sensor de umidade relativa usando o poliestireno sulfonado a 22-mol% como filme higroscópico. Após sua elaboração, esse sensor foi exposto a variações de umidade e temperatura e caracterizado eletricamente e morfologicamente. Através dos resultados encontrados por essas caracterizações, e que foram mostrados e discutidos no capítulo 4, chegou-se às seguintes conclusões:

- Que a baixas umidades a resistência de transferência de carga do material polimérico foi alta porque a quantidade de íons  $H^+$  dentro do filme foi pequena, mas que com o aumento da umidade a quantidade desses íons aumentou e os processos difusivos prevaleceram no polímero na faixa de frequências estudadas;
- O PSS apresentou uma ampla faixa de frequências onde os valores de impedância não variaram. Essa propriedade pode ser explorada para a elaboração de um sensor de umidade comercial;
- A impedância do sensor de PSS apresentou, na faixa de umidade de 35 RH% a 90 RH%, um comportamento exponencial. Ela diminuiu na temperatura de 20 °C, de 838,2 k $\Omega$  a 35 RH% para 2,2 k $\Omega$  a 90 RH%. Esse comportamento exponencial decrescente foi ajustado através de um modelo empírico na frequência de 1,00 kHz;

- O filme de PSS teve uma maior sensibilidade às variações de umidade do que de temperatura, mas essa pequena dependência com a temperatura também foi ajustada empiricamente para garantir uma função de transferência com maior precisão no cálculo de umidade relativa. Essa função será importante para se construir um equipamento digital como o equipamento sensor da Minipa MTH-1362;
- Através das medidas elétricas e das microscopias eletrônica de varredura e óptica percebeu-se que para melhorar a resposta do sensor será necessário diminuir a espessura e aumentar a porosidade do filme para que a água possa se difundir mais rapidamente no polímero e chegar até os eletrodos para sofrer eletrólise;
- As imagens por microscopia eletrônica de varredura e óptica também revelaram que esse sensor não pode ser exposto ao mesmo tempo a baixas umidades (35 RH%) e altas temperaturas (50 °C), pois esse sofreu rachaduras e apresentou valores de impedância bem acima dos encontrados quando o filme não estava rachado.

## Perspectivas futuras

O estudo do poliestireno sulfonado como sensor de umidade possibilitou a descoberta de diversos fatores importantes para que se possa projetar um dispositivo capaz de oferecer uma leitura acurada e rápida da umidade relativa a uma dada temperatura. Através dos resultados obtidos a partir dos estudos apresentados nessa dissertação pode-se concluir que o poliestireno sulfonado é um material promissor para ser aplicado como sensor de umidade. Entretanto, como toda investigação científica sempre levanta novas perguntas, será realizado mais estudos buscando otimizar as características desse material. Sendo assim, verificar-se-á a resposta do sensor em função do grau de sulfonação do PSS e concentração desse polímero em metanol. Através de uma técnica diferente de deposição do polímero, como o *spin coating*, poderá ser controlada a espessura do filme para diminuir o tempo de difusão da água no sensor. Além disso, procurar-se-á outra tecnologia que permita produzir os contatos interdigitados com distâncias entre dedos ainda menores, de forma a buscar a miniaturização do dispositivo e será feito testes do tempo de resposta dos sensores quando a umidade varia entre os extremos de umidade alta e muito baixa.