

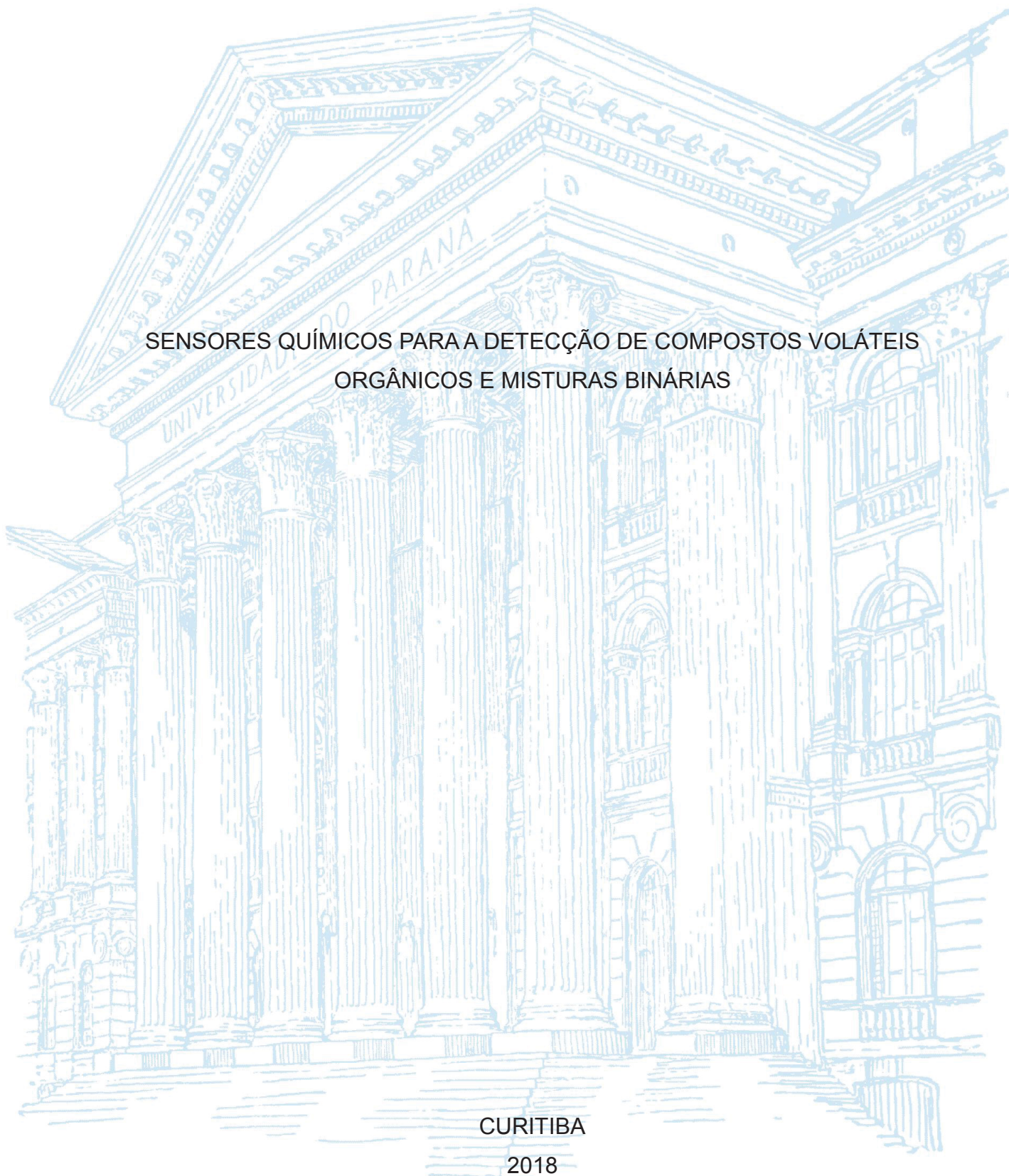
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL RODRIGUES

SENSORES QUÍMICOS PARA A DETECÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS
ORGÂNICOS E MISTURAS BINÁRIAS

CURITIBA

2018



RAFAEL RODRIGUES

SENSORES QUÍMICOS PARA A DETECÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS
ORGÂNICOS E MISTURAS BINÁRIAS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

R696s Rodrigues, Rafael
 Sensores químicos para a detecção de compostos voláteis orgânicos e misturas binárias / Rafael
 Rodrigues. – Curitiba, 2018.
 100 p. : il. color. ; 30 cm.

 Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
 Física, 2018.

 Orientador: Ivo Alexandre Hümmelgen.

 1. Física da matéria condensada. 2. Eletrônica orgânica. 3. Sensores químicos. 4. Nanoestruturas.
 5. Carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Hümmelgen, Ivo Alexandre. III. Título.

CDD: 541

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

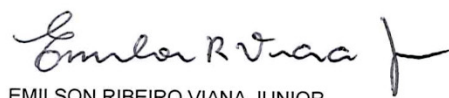
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAFAEL RODRIGUES** intitulada: "**Sensores químicos para a detecção de compostos voláteis orgânicos e misturas binárias**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

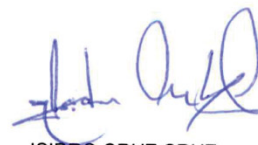
Curitiba, 23 de Fevereiro de 2018.



IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
Presidente da Banca Examinadora



EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR
Avaliador Externo



ISIDRO CRUZ CRUZ
Avaliador Externo



JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA
Avaliador Interno



CAROLINA FERREIRA DE MATOS
Avaliador Externo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu agradeço à Deus, pela vida e saúde. Em sequência, ao meu orientador, por todos os momentos de discussões acaloradas, cobrança e aprendizado durante esses quase 6 anos (entre mestrado e doutorado). Aos meus pais e irmãos, pelos momentos bons passados, e apoio dado. À minha esposa, Leticia da Silva Maioli, que foi o meu porto seguro nos momentos difíceis e a pessoa que sempre me impulsionou a ir mais longe. Com muito amor.

Agradeço também à todo o pessoal do GOOD, por todas as discussões e crescimento que me proporcionaram. Em especial ao Isidro e ao Anderson. À Pós-Graduação em Física da UFPR, como um todo, desde o corpo docente, colegas da minha sala, banca de pré-defesa e defesa, até a coordenação.

Por fim, agradeço aos meus colaboradores da África do Sul, do grupo da Prof. Nosipho Moloto e do Prof. Neil J. Coville: Messai, Mildred, Bridget e Siziwe, os quais sintetizaram os materiais utilizados nesse trabalho e colaboraram diretamente no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao CNPQ, pelo auxílio financeiro, durante o período de doutorado.

Antigamente quando eu me excedia ou fazia alguma coisa errada
Naturalmente minha mãe dizia: "Ele é uma criança, não entende nada".
Por dentro eu ria satisfeito e mudo - Eu era um homem e entendia tudo
Hoje só, com meus problemas. Rezo muito, mas eu não me iludo.
Sempre me dizem quando fico sério: "Ele é um homem e entende tudo",
Por dentro com a alma tarantada - Sou uma criança, não entendo nada.

(Erasmu Carlos)

RESUMO

Nas últimas décadas, foram desenvolvidos dispositivos que monitoram mudanças na concentração de compostos voláteis na atmosfera. Esses dispositivos, denominados sensores, possuem diversas aplicações na indústria, como por exemplo, no controle da liberação de substâncias nocivas no ambiente ou até mesmo na medicina, fornecendo a detecção precoce de doenças, melhorando a análise clínica. Na primeira parte desta tese, foi desenvolvida uma técnica de reconhecimento de padrões, denominada análise trístimulus generalizada (Generalized Tristimulus Analysis, GTA) a qual pode ser aplicada na resposta de um conjunto de três sensores, com sensibilidades positivas ou negativas, para discriminar diferentes analitos e misturas binárias dos mesmos, pois desacopla a resposta dos sensores da informação de concentração. Esta técnica foi aplicada em dados retirados da literatura, aplicando-a em problemas de misturas binárias de analitos, testando sua robustez. Na segunda parte dessa tese, foi desenvolvido experimentalmente e caracterizado o comportamento sensitivo de um conjunto de três sensores resistivos inespecíficos baseados em sulfeto de índio ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$), seleneto de índio (In_2Se_3) e óxido de grafeno reduzido (rGO) para metanol, formaldeído e ácido fórmico e a capacidade para discriminar tais analitos em misturas binárias. A caracterização dos sensores foi realizada medindo a impedância dos dispositivos em atmosfera de nitrogênio seco (RH~15%) e temperatura ambiente (~ 23 °C). Medidas a baixa concentração de 5 ppm até 25 ppm foram utilizadas para determinar os limites de detecção e limites de quantificação dos sensores. Uma dependência quase linear das respostas com a concentração de analitos foi observada em média concentração, de 200 ppm até 2000 ppm. As medidas de mistura binária foram realizadas no regime de baixa concentração com concentração relativa de 100%, 75%, 50%, 25% e 0%. A resposta obtida foi comparada para misturas com as respostas esperadas quando as respostas são consideradas independentes, discutindo os desvios dessa idealização.

Palavras-Chave: Física da matéria condensada. Eletrônica Orgânica. Sensores químicos. Nanoestruturas. Carbono.

ABSTRACT

In the last decades, devices were developed, to monitor changes in the concentration of volatile compounds of the atmosphere. These devices, denominated sensors, have several applications in the industry, i.e., controlling the release of nocive substances to the environment, or even in the medicine, providing early detection of diseases and improving clinical analysis. In the first part of this thesis it is developed a pattern recognition technique, called generalized tristimulus analysis (GTA) which can be applied in the response of a set of three sensors, with either positive or negative sensitivities, in order to discriminate different analytes and binary mixtures of them, because it uncouple the response of the sensor from the concentration information. This technique was applied in literature data, applying in binary mixture of analyte problems, in order to test its robustness. In the second part of this thesis, it was experimentally characterized the sensing behavior of a set of three unspecific resistive sensors based on indium sulphide ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$), indium selenide (In_2Se_3) and reduced graphene oxide (rGO) for methanol, formaldehyde and formic acid and its capability to discriminate these analytes in binary mixtures. The sensors characterization was performed measuring the impedance of the devices in a dry nitrogen atmosphere (RH~15%) at room temperature (~ 23 °C). Low concentrations (from 5 ppm to 25 ppm) were used to determine the limit of detection and the limit of quantification of the sensors. An almost linear dependence of the responses with the analyte concentration was also observed at medium concentration, from 200 ppm to 2000 ppm. The binary mixture measurements were performed in the low relative concentration of 100%, 75%, 50%, 25% and 0% in the chamber, measuring the response in the saturation regime. It was compared the response obtained for mixtures with the expected response when independent responses are assumed, discussing deviations from this idealization.

Keywords: Condensed matter physics. Organic electronic. Chemical sensors. Nanostructures. Carbon.

SUMÁRIO

1 MOTIVAÇÃO E INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 FENÔMENO DE ADSORÇÃO	13
2.2 ESTRUTURA DE SÓLIDOS.....	19
2.3 NANOPARTÍCULAS E NANOCRISTAIS	22
2.4 SENSORES QUÍMICOS	24
2.4.1 Sensores eletroquímicos	26
2.4.2 Sensores de massa.....	28
2.4.3 Sensores ópticos	29
2.4.4 Sensores resistivos	30
2.5 PARÂMETROS QUANTITATIVOS	32
2.5.1 Curva de calibração e sensibilidade	32
2.5.2 Seletividade.....	33
2.5.3 Limite de detecção e quantificação	34
2.5.4 Tempo de resposta e recuperação.....	36
2.6 MATRIZES COM MÚLTIPLOS SENSORES.....	36
2.7 MATRIZES DE SENSORES DE SENSITIVIDADE-CRUZADA.....	37
2.7.1 Análise tristímulus	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
3.1 MATERIAIS	44
3.1.1 Eletrodos interdigitados	44
3.1.2 Óxido de grafeno reduzido	45
3.1.3 Sulfeto de índio	47
3.1.4 Seleneto de índio	48
3.1.5 Camada ativa	48
3.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS ORGÂNICOS.....	51
3.2.1 Metanol.....	51
3.2.2 Metanal (formaldeído)	51
3.2.3 Ácido metanoico (ácido fórmico)	52
3.3 PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	52
3.3.1 Limpeza dos eletrodos	52
3.3.2 Deposição das dispersões	53

3.3.3 Aparato experimental	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	57
4.1.1 Limitações da análise tristímulus	57
4.1.2 Análise tristímulus generalizada	61
4.1.3 Robustez	65
4.2 DESENVOLVIMENTO DE SENSORES NANOESTRUTURADOS	68
4.2.1 Escolha dos parâmetros de operação	68
4.2.2 Medidas de impedância e baixa concentração	71
4.2.3 Cálculo de sensibilidade	74
4.2.4 Correção para a formalina	76
4.2.5 Determinação dos tempos característicos	78
4.2.6 Fotodesorção	82
4.2.7 Misturas binárias	83
5 CONCLUSÃO	89
6 TRABALHOS FUTUROS	90
7 TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O DOUTORADO	91
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE 1 – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO EM PARTES POR MILHÃO ...	98

1 MOTIVAÇÃO E INTRODUÇÃO

Informações acerca de mudanças no ambiente que nos rodeia são monitoradas e analisadas, nos organismos vivos, por meio dos cinco sentidos. Dentre estes, o olfato e o paladar são os responsáveis por perceber variações na composição química ao nosso redor, preferencialmente em fase gasosa e líquida. Diferentes grupos de células sensoriais são responsáveis por cada um destes sentidos, os quais respondem a diferenciados estímulos, levando as informações através do sistema nervoso até o cérebro, onde serão processadas e analisadas, resultando nas diferentes sensações sentidas, que podem variar desde a capacidade de perceber sutis mudanças de temperatura ou a distinção do sabor de um fruto maduro de um estragado, como exemplo [1].

Nas últimas décadas, a comunidade científica vem desenvolvendo dispositivos que tentam mimetizar o complexo sistema sensorial dos seres vivos utilizando para isto matrizes de sensores químicos inespecíficos (dispositivos que respondem a uma gama de compostos químicos distintos), como por exemplo, as línguas [2] e narizes eletrônicos [3], os quais, unidos a algoritmos matemáticos de reconhecimento de padrões, permitem a detecção e a identificação qualitativa e quantitativa de diversas substâncias químicas no ambiente na fase líquida e gasosa, respectivamente.

De acordo com o que há reportado na literatura [4] a utilização de apenas um sensor químico para a distinção de analitos, na prática é muito difícil, pois estes geralmente possuem baixa especificidade, além de possuírem respostas dependentes da concentração dessas moléculas no ambiente. Há algumas maneiras de se contornar esse problema, como processos de tratamento da camada ativa tentando conseguir dispositivos altamente específicos utilizando o mecanismo *Lock and Key* (Fechadura e chave) [5,6] ou a utilização de conjuntos de dispositivos inespecíficos munidos com um método matemático [7]. Dentre as alternativas, o tratamento da camada ativa do dispositivo possui desvantagens, pois requer um custo maior de fabricação do sensor e um estudo detalhado da camada ativa e interação com diversos compostos a fim de encontrar a condição ideal para uma determinada aplicação enquanto que a utilização de algoritmos de reconhecimento de padrões é promissora, pois pode ser utilizada em diversas aplicações, exigindo de capacidade computacional para o processamento de dados.

Há um crescente interesse nestes dispositivos devido aos seus bons desempenhos, baixos custos de fabricação e processamento, por possuírem uma arquitetura simples e a vantagem de monitoramento da composição química do ambiente em tempo real, além da possibilidade de se entender, em nível fundamental, os diferentes processos que ocorrem desde a interação entre o dispositivo e a molécula-alvo até a obtenção do sinal de saída.

Como exemplos de aplicações, há o aperfeiçoamento dos controles de qualidade a partir do monitoramento de determinadas substâncias a fim de evitar adulterações de alimentos ou até de maximizar seus tempos de vida nas prateleiras [8]; a detecção precoce de doenças em seres vivos, aperfeiçoando métodos de análise clínica [9]; e a regulamentação e controle da liberação de substâncias nocivas para fauna/flora local, em tempo real [10].

Neste trabalho, serão desenvolvidos sensores químicos para a detecção de alguns compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês: *volatile organic compounds*) específicos. Os compostos que serão detectados serão o metanol, o formaldeído e o ácido fórmico. Todos os analitos possuem em comum uma cadeia composta de apenas um carbono, diferindo entre si apenas pelas suas funções orgânicas (álcool, aldeído e ácido carboxílico, respectivamente). O metanol vem, historicamente, sendo considerado como uma substância tóxica. Entretanto, há estudos recentes que indicam que há a formação natural de metanol (com tempos de vida curtos, na ordem de poucos segundos) em indivíduos saudáveis devido a processos metabólicos ou fermentação de bactérias estomacais [11]. Esses baixos níveis no organismo são normais, mas podem aumentar rapidamente, devido à presença de metanol externo, vindo de outras fontes. Traços de metanol podem ser encontrados em bebidas ilícitas e, segundo indícios, na fitoterapia onde tal composto é utilizado para se extrair ingredientes naturais [12]. Pequenas doses de metanol (menores que 1 g/kg) podem ser letais por ingestão ou inalação e causar problemas na retina e até causar cegueira. A exposição a metanol, primeiramente altera o funcionamento de um grupo específico de genes que mantém o nível baixo de algumas substâncias tóxicas no organismo humano para então ser metabolizado, devido a fatores físico-químicos, em formaldeído ou ácido fórmico [13].

O formaldeído pode ser encontrado em resinas utilizadas em móveis de madeira prensada, tintas ou cosméticos. E altas taxas de formaldeído no sangue são

responsáveis por diversas patologias e problemas neurodegradativos como o mal de Alzheimer, ou de trato respiratório [13].

O ácido fórmico no organismo é desprotonado em metanoato (formato), acumulando-se em tecidos e inibindo a atividade mitocondrial, privando o suprimento de oxigênio em nível celular (hipóxia tecidual). Agente corrosivo forte, geralmente pode ser encontrado para tingimento na indústria têxtil, sendo a matéria-prima para a fabricação de biodiesel e estando presente em alguns produtos de limpeza [14].

Tendo em vista a motivação apresentada, o presente trabalho tem como objetivo: a detecção e identificação de metanol, formaldeído e ácido fórmico, assim como a quantificação destes analitos em misturas binárias (metanol/formaldeído, formaldeído/ácido fórmico, ácido fórmico/metanol) utilizando um conjunto de sensores químicos inespecíficos. Para o processamento de dados e análise dos resultados, foi desenvolvido um método de reconhecimento de padrões de fácil interpretação e utilização baseado na análise trístimulus.

Neste trabalho foi utilizado um conjunto de três sensores químicos que respondem diferentemente para cada analito e possuem baixa seletividade. Os dados serão processados utilizando uma estratégia que usa resposta do conjunto de dispositivos e através de equações matemáticas, estabelece um padrão para cada analito. Esse padrão é correspondente a uma assinatura do composto analisado. O método deve ser capaz de conseguir diferenciar a resposta para cada um dos analitos analisados, independentemente da concentração, para que seja possível se distinguir e quantificar a concentração relativa dos VOCs, individualmente, em misturas binárias.

Nesse trabalho, optou-se por utilizar um conjunto contendo sensores feitos com nanomateriais semicondutores (óxido de grafeno reduzido, sulfeto de índio e seleneto de índio) em suas camadas ativas. A utilização destas nanoestruturas é devido à alta razão de aspecto (área superficial/volume) que estas possuem, favorecendo a detecção [15].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentado um levantamento bibliográfico sobre o fenômeno da adsorção, desde o fenômeno de adsorção até os aspectos físico-químicos da interação entre gás e sólido. Também será abordada a detecção de VOCs, as diferentes classificações de sensores químicos de acordo com os mecanismos de detecção e o estado da arte no desenvolvimento destes dispositivos.

2.1 FENÔMENO DE ADSORÇÃO

Todo o sólido, no âmbito microscópico, pode ser identificado como um arranjo molecular ou atômico, que em equilíbrio termodinâmico, pode ser um estado de menor energia. Para o caso cristalino, o sólido é considerado periódico e infinito, implicando em um ambiente e vizinhança igual para todos os átomos constituintes [16].

Porém, no caso de um sólido real, há o conceito de forma, o qual está atrelado ao conceito de superfície. Perto da superfície a hipótese de mesma vizinhança e periodicidade da rede para todos os átomos é violada e neste caso se deve levar em conta o ambiente em que o sólido está inserido, pois há a formação de uma interface. A interface é a área de fronteira do sólido, onde todas as interações com as moléculas presentes no ambiente preferencialmente irão ocorrer [16].

São pequenos desequilíbrios na distribuição de cargas de tais moléculas que permitem que as interações ocorram e muitas das propriedades elétricas das moléculas podem estar relacionadas com as ações de núcleos que competem pelas cargas dos elétrons e resultam na formação ou existência de um momento de dipolo elétrico, podendo ser permanente ou induzido. Dependendo da natureza dos componentes, podendo haver reações do tipo sólido-sólido, sólido-líquido ou sólido-gasoso.

O conceito de interação sólido-gás, em especial, acontece essencialmente devido à formação de uma ligação entre as moléculas do gás (adsorvato) e o sólido (adsorvente). Existem diferentes modos de interação entre um gás e um sólido,

podendo haver uma interação fraca, troca de carga ou a formação de um complexo, conforme ilustrado na Fig. 1, adaptada de [16].

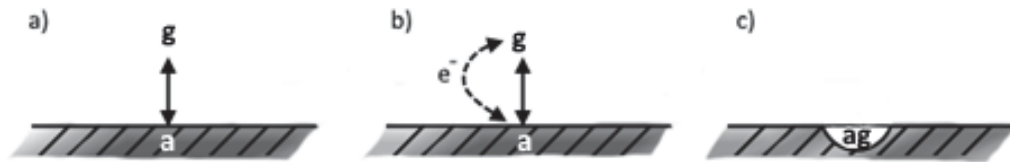


Figura 1 - Os diferentes modos de interação entre um gás e um sólido: a) adsorção física (fisissorção); b) adsorção química (quimissorção) e; c) reação não reversível. Onde **g** é a molécula de adsorvato (gás) e **a** é o sítio ativo.

O mecanismo presente no caso reversível é chamado de fenômeno de adsorção-desorção (Fig. 1a e 1b), enquanto que hipótese de caráter não reversível envolve um processo mais complexo e a possível formação de um novo composto (Fig. 1c). As condições termodinâmicas assim como a afinidade química das espécies envolvidas regerão qual mecanismo prevalecerá.

Focando apenas no fenômeno da adsorção-desorção, os átomos ou moléculas, ao se aproximarem do sólido, estarão sujeitas a diferentes forças intermoleculares, podendo gerar um processo de adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) [17,18].

A fisissorção descreve o processo de adsorção devido a uma interação fraca, como a força de van der Waals entre as duas espécies (Fig. 1a). O potencial associado a esse processo pode ser caracterizado pelo potencial de Lennard-Jones para duas partículas, o qual descreve as forças repulsivas e atrativas entre duas partículas, conforme mostrado:

$$U = E_{atr} + E_{rep} \propto 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \quad (1)$$

Onde U é a energia potencial, a qual possui uma parte atrativa (E_{atr}) e uma parte repulsiva (E_{rep}), σ é uma constante com dimensão de distância, r é a distância entre átomos e ε é a profundidade do poço de potencial.

Dita como uma força de longo alcance e de baixa intensidade possui um caráter atrativo para longas distâncias, conforme mostrado na Eq. 1 onde o repulsivo do potencial $\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right)$ tende a zero mais rapidamente que o atrativo. Ao aproximar das

moléculas do adsorvente até o adsorvato, a atração aumenta até um limite onde a força sentida pelas moléculas muda drasticamente para repulsiva, devido ao termo repulsivo fica maior em intensidade que o termo atrativo ($(\frac{\sigma}{r})^{12} \gg (\frac{\sigma}{r})^6$). Fisicamente essa mudança é proveniente de interações coulombianas e do princípio de exclusão de Pauli, no momento que as nuvens eletrônicas começam a se sobrepor, devido à baixa distância intermolecular. É conhecida como um processo espontâneo.

Na quimissorção, as moléculas formam ligações químicas fortes com a superfície, de caráter iônico, ligações de hidrogênio e covalentes (Fig. 1b). A distância entre a superfície e o adsorvato é menor que na fisissorção e a energia de ativação é maior (até cerca de 400 kJ/mol). Durante a interação, pode haver troca de carga entre adsorvente e adsorvato, podendo ocorrer, por exemplo, a oxidação do sólido por meio de gases aceitadores de elétrons, como o O₂, O₃ ou NO₂ ou a redução do mesmo [19,20] por meio de gases doadores de elétrons, como o H₂S e o NH₃.

A diferença entre a adsorção química e a física pode ser analisada, conforme ilustrado na Fig. 2. Ao aproximar o adsorvente do adsorvato, há uma diminuição na distância r entre eles, havendo um valor r_0 correspondente a um mínimo de energia. A distância r_0 é a posição energeticamente mais favorável para o acomodamento da molécula. A energia de interação E_0 , na fisissorção, é de 1 J/mol, que é menor do que a energia de interação mínima na quimissorção, que é cerca de 6 J/mol [17].

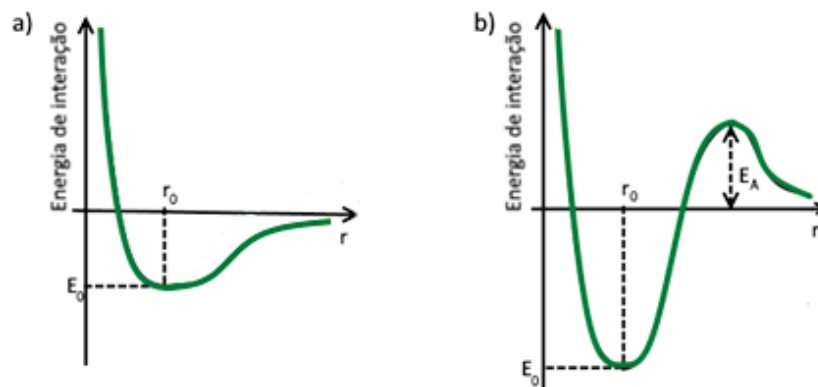


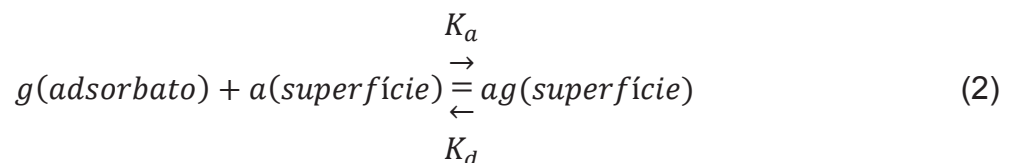
Figura 2 – Energia de interação versus a distância (r) que a molécula se encontra da superfície do adsorvato para a; (a) fisissorção e; (b) quimissorção [18]. Onde r_0 é a posição energeticamente mais favorável para o acomodamento da molécula, E_0 é um mínimo global de energia, associado à distância r_0 e E_A é a energia de ativação do processo de quimissorção.

A adsorção física é um processo não ativado, espontâneo (energia livre de Gibbs menor do que zero), que ocorre até em baixas temperaturas diferentemente da adsorção química que é um processo ativado, precisando de uma energia de ativação E_A . Mesmo realizando ligações fracas, a fisissorção pode ser um processo irreversível, devido ao grande número de ligações ocorrendo, as quais podem agir de forma cooperativa, maximizando o efeito. A quimissorção realiza ligações fortes que podem alterar a interação entre os átomos na superfície do material, sendo que as condições iniciais do sistema só podem ser recuperadas por processos externos.

As moléculas de gás adsorvidas (quimissorção ou fisissorção) e as moléculas livres do sistema (moléculas que não estão adsorvidas) entrarão em equilíbrio dinâmico, de forma que a fração de cobertura da superfície dependerá apenas de parâmetros termodinâmicos. Essas moléculas permanecerão por um tempo finito na posição de mínimo de energia E_0 , denominada de sítio ativo ou sítio de interação [18].

A variação da cobertura da superfície do adsorvato com a pressão, para uma determinada temperatura, é denominada de isoterma de adsorção. A isoterma mais simples é a isoterma de Langmuir, a qual parte das premissas de que cada sítio ativo presente no sólido é equivalente aos seus vizinhos (superfície perfeita em escala microscópica) e que a molécula é adsorvida independente da ocupação dos sítios vizinhos, sendo que a quantidade de moléculas que poderá ser adsorvida até a saturação da superfície (e formação de uma monocamada) será a mesma do número de sítios presentes no sólido, que é em média 10^{15} átomos/cm² [19].

Representando uma molécula de adsorvato por g e um sítio ativo superficial por a , então o equilíbrio dinâmico será representado como:



onde K_a e K_d são as constantes de adsorção e desorção. A fração de superfície coberta (θ) será descrita como:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de interação ocupados}}{\text{número de sítios de interação total}} \quad (3)$$

a taxa de variação da superfície coberta devido à adsorção é proporcional à pressão p realizada pelo adsorvato g e do número de sítios vazios $N(1 - \theta)$, onde N é o número de sítios total é dada por:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (4)$$

a taxa de variação de θ devido à desorção é proporcional ao número de espécies adsorvidas $N\theta$, dadas por:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (5)$$

de forma que no equilíbrio as taxas de adsorção e desorção são iguais e temos que a isoterma de Langmuir é dada por:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad (6)$$

Onde K é dado por k_a/k_d .

Caso o sólido esteja em um ambiente com poucas moléculas e consequentemente uma baixa pressão parcial, teremos que $Kp \ll 1$ e consequentemente o recobrimento da superfície é linear e dependente de Kp [18]. No outro caso, quando se aumenta muito a concentração do adsorvato, então $Kp \gg 1$ e temos que $\theta \rightarrow 1$, conforme ilustrado na Fig. 3.

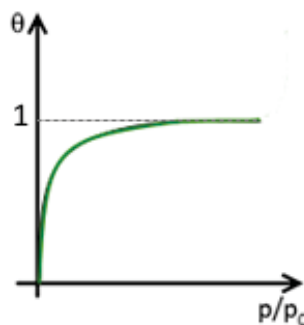


Figura 3 - Fração de recobrimento (θ) versus pressão parcial do vapor (p/p_0) para o modelo monocamada de Lungmuir [17].

Existem ainda, diferentes isotermas de adsorção que admitem a formação de multicamadas. Basicamente, essas isotermas consideram que durante a adsorção, não há razão para o processo se limitar à formação de uma monocamada, de forma que cada molécula adsorvida formará um novo sítio adsorvedor para as moléculas de gás restantes interagirem. Esse novo sítio adsorvedor, formado por moléculas já adsorvidas, poderá ter potencial atrativo diferente do que o sítio original e a interação intermolecular que ocorrerá entre eles também poderá ser diferente.

Uma das teorias multicamada mais utilizadas, que é baseada na teoria de Langmuir foi desenvolvida por Brunauer-Emmet-Teller (BET) [18], conforme ilustrado na Fig. 4.

Esta teoria utiliza o conceito de volume de recobrimento relativo ao de uma monocamada (V/V_{mon}) e pressão parcial de vapor (p/p_0) no sistema que é a pressão relativa à pressão de vapor do adsorvato. A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando está em equilíbrio termodinâmico com a sua fase líquida de origem, de forma que a quantidade de líquido que evapora é o mesmo que condensa [18]. O que determina qual será o tipo de interação presente é o adsorvente e o adsorvato utilizados.

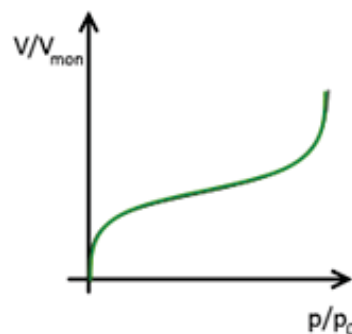


Figura 4 - Volume de recobrimento relativo ao de uma monocamada (V/V_{mon}) versus pressão parcial de vapor (p/p_0) para o modelo de adsorção multicamada: BET [22].

Há outras teorias de adsorção multicamada, como a de Freundlich, que supõe uma interação fraca entre moléculas do adsorvato e uma distribuição logarítmica dos sítios ativos.

2.2 ESTRUTURA DE SÓLIDOS

Materiais podem ser classificados como metais, não-metais, semicondutores ou isolantes [20]. Nesses materiais a condutividade elétrica é dependente do número de elétrons disponível para participar do processo de condução e da temperatura do sistema. Entretanto, nem todo elétron presente em um átomo irá acelerar na presença de um campo elétrico e participar da condução. O número de elétrons disponíveis para condução está relacionado com o arranjo dos níveis eletrônicos com respeito à energia e na maneira em que esses níveis estão ocupados por esses portadores de carga [21].

As propriedades elétricas de um sólido são consequências da estrutura eletrônica de bandas do material e a maneira em que estas são preenchidas. Quatro tipos diferentes de estrutura de bandas são possíveis em 0 K. No primeiro tipo, há a banda mais externa parcialmente preenchida de elétrons. A energia correspondente para o estado mais alto preenchido em 0 K é chamado de energia de Fermi (E_f). No segundo tipo, existe uma sobreposição de uma banda vazia e uma banda cheia. Nessas duas configurações, encontradas em metais, há um número grande de elétrons livres [22].

Os dois últimos tipos são semelhantes, onde há uma banda (banda de valência) completamente preenchida com elétrons, separada por uma banda de condução vazia, existindo uma lacuna entre as bandas de energia. Em materiais de alta pureza, não há a presença de níveis eletrônicos intermediários (dentro da lacuna). A diferença entre essas duas configurações está no tamanho da lacuna que para materiais isolantes é, tipicamente, maior que 2 eV, enquanto que para materiais semicondutores a lacuna é menor que 2 eV [22]. A temperatura é um fator importante, pois pode fornecer energia para a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Somente os elétrons com uma energia maior que a energia de Fermi podem ser acelerados na presença de campos elétricos, participando do processo de condução. Esses elétrons são denominados elétrons livres.

Para metais, há estados de energia livres adjacentes à E_f , onde os elétrons são facilmente promovidos, de forma que a presença de um campo elétrico externo é suficiente para excitar um grande número de elétrons para os estados de condução.

Para isolantes e semicondutores, não há estados adjacentes à E_f , sendo que para os elétrons serem promovidos terão que atravessar a lacuna de energia. Para que isso ocorra, é necessário um fornecimento de energia para o elétron igual, ou maior, do que a diferença de energia entre as bandas. Esse processo de excitação eletrônica é possível através de diversos processos de transferência de energia, como processos térmicos ou luminosos, por exemplo.

Os materiais isolantes possuem ligações interatômicas predominantemente covalentes ou iônicas, sendo que os elétrons de valência estão fortemente ligados ou são compartilhados com átomos individuais. Estes elétrons são bem localizados e não são livres para participar da condução.

Na maior parte, materiais semicondutores possuem ligações covalentes mais fracas que os isolantes fazendo com que os elétrons de valência possam ser promovidos mais facilmente por excitação térmica [22], por exemplo.

Os semicondutores são materiais que, a 0 K, possuem a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, como isolantes. Porém, como possuem um *gap* pequeno (0,72 eV para o germânio), podem ter, a temperatura ambiente, elétrons excitados termicamente para a banda de condução.

As propriedades dos semicondutores podem ser alteradas, introduzindo impurezas na estrutura cristalina desses materiais (dopagem). Essas impurezas podem ser com átomos de valência diferente, como no caso do silício que é geralmente dopado com boro (3 elétrons de valência) ou com fósforo (5 elétrons de valência). Outros materiais dopantes para o silício são o alumínio e índio (ambos trivalentes) ou arsênio e antimônio (ambos pentavalentes). O dopante é integrado a estrutura da rede do semicondutor, sendo que ao se dopar com átomos trivalentes o semicondutor será tipo-p e com átomos pentavalentes será tipo-n.

A dopagem pode aumentar a condutividade do material em ordens de grandeza como, por exemplo, o silício que pode ter sua condutividade elétrica aumentada por um fator 10^6 [22].

Devido à introdução de dopantes pentavalentes, há elétrons no material semicondutor que estão livres, podendo se mover pela banda de condução, necessitando de pouca energia. Então para semicondutores tipo-n o nível de energia doador é próximo à borda da banda de condução.

Analogamente para semicondutores dopados com átomos trivalentes há buracos disponíveis, os quais serão ocupados, por um elétron da banda de valência.

Para semicondutores tipo-p o nível de energia aceitador está próximo à banda de valência.

A aplicação da teoria de bandas em sensores químicos tem sido estudada há anos. O analito interage com a superfície do filme semicondutor, o que resulta na mudança na concentração de portadores de carga do material (transferência de carga, aprisionamento eletrônico ou espalhamento). Essa mudança na concentração de portadores de carga altera a condutividade (ou resistividade) do material. Um semicondutor tipo-n é aquele que os portadores de carga majoritários livres são elétrons e ao aproximar de moléculas de um gás redutor, tem sua condutividade aumentada (resposta positiva). De forma contrária, ao se expor o material tipo-n a um gás oxidante, esse irá depletar a camada ativa de cargas, resultando em uma queda na condutividade (resposta negativa) [23].

Um semicondutor tipo-p é aquele que possui o buraco como portador de carga majoritária livre, e os efeitos observados ao se expor a gases redutores ou oxidantes é o oposto ao do semicondutor tipo-n, conforme mostrado na tabela 1.

Dependendo da natureza das moléculas do adsorvato, os átomos do gás podem interagir com o sólido como um doador ou aceitador de elétrons. Se os orbitais estão cheios, então o gás é necessariamente um doador de elétrons, e essa propriedade irá ser caracterizada pela energia que o sistema precisa para extrair um elétron da molécula ou átomo do gás. Essa energia é chamada de potencial de ionização [24]. O mesmo elemento gasoso pode perder diversos elétrons e cada extração será caracterizada por um potencial de ionização. Se os orbitais do adsorvato estão vazios, então ele será capaz de aceitar elétrons e a energia correspondente será a afinidade eletrônica.

TABELA 1 – Comportamento de semicondutores na presença de gases redutores ou oxidantes

Classificação	Gases redutores	Gases oxidantes
Tipo-n	Aumento da condutividade	Diminuição da condutividade
Tipo-p	Diminuição da condutividade	Aumento da condutividade

De modo geral, esse princípio de operação para sensores semicondutores de gás é baseado na mudança da densidade de carga em uma região de carga-espacial devido a uma variação na altura da barreira de potencial que ocorre na interface do dispositivo, induzida pelos vapores circundantes.

Armadilhamento de elétrons por moléculas adsorvidas acarreta em um entortamento das bandas e consequente mudança na condutividade do sensor. Como exemplo, haverá um levantamento das bandas de energia quando o dispositivo estiver na presença de moléculas oxidantes, que irão armadilhar cargas negativas, diminuindo a condutividade do material. Nesse caso, as moléculas oxidantes irão extrair elétrons da banda de condução e o entortamento das bandas criará uma região de depleção (região de carga espacial), conforme mostrado na Figura 5.

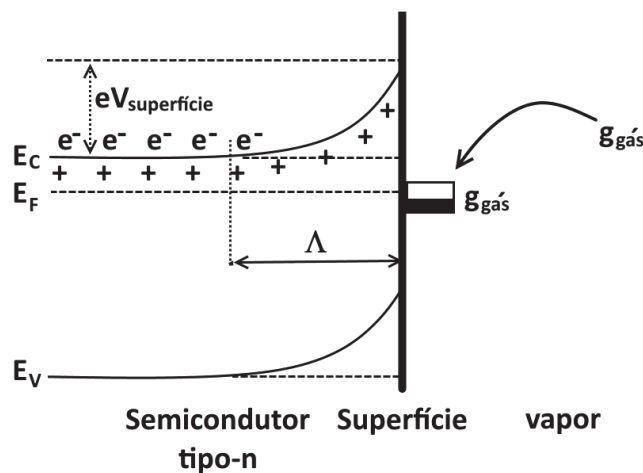


Figura 5 – Ilustração do entortamento das bandas para um semicondutor tipo-n após a adsorção de uma molécula oxidante. E_C , E_V e E_F são as energias da banda de condução, banda de valência e do nível de Fermi. Λ denota a espessura da camada de carga espacial e $eV_{superfície}$ é a barreira de potencial. Os elétrons de condução são representados por e^- e $+$ representa os sítios doadores (adaptado de [24]).

Entretanto, há a formação de um campo elétrico e consequentemente a probabilidade de elétrons ou buracos (dependendo do tipo de semicondutor) tunelarem a barreira de potencial entre a superfície semicondutora e as moléculas adsorvidas, desde que haja níveis de energia favoráveis e ocupação adequada.

2.3 NANOPARTÍCULAS E NANOCRISTAIS

Materiais nanoestruturados possuem ao menos uma dimensão em escala nanométrica, como filmes finos, nanopartículas ou nanotubos. Ao se reduzir as dimensões de algum material até a escala nanométrica, há o aumento significativo na razão área superficial por volume do mesmo e alguns tipos de interações (que

podem ser de natureza quântica) são favorecidos, uma vez que o tamanho da nanoestrutura passa a apresentar valores comparáveis ao comprimento de onda da luz visível (aproximadamente 400 a 750 nm) e na dimensão dos comprimentos de onda da nuvem eletrônica dos átomos. Isso acaba influenciando, propriedades físicas (térmicas, ópticas, eletrônicas e químicas) do material [25].

Com a diminuição no diâmetro das partículas, há também o conseqüente aumento no número de átomos superficiais os quais irão aumentar a energia de superfície do material, pois os átomos de superfície possuem um menor ordenamento devido à falta dos átomos vizinhos circundando todo o átomo [26].

A pesquisa de materiais nanométricos se intensificou após a década de 1980 com o advento da microscopia de tunelamento e de força atômica, as quais permitiram um estudo mais aprofundado dos materiais nessa escala.

Materiais nanométricos atualmente possuem um alto grau de aplicabilidade, como em roupas altamente hidrofóbicas ou bactericidas, tratamento de água ou em dispositivos eletrônicos, dependendo de suas propriedades físico-químicas, conforme exemplificado no fluxograma da Figura 6.

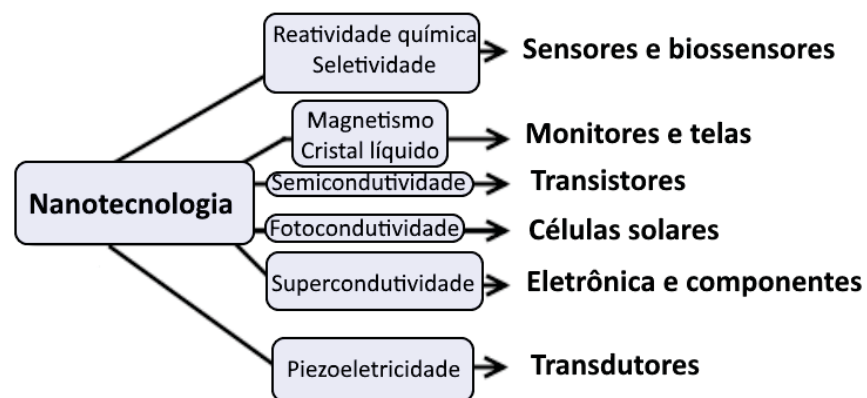


Figura 6 – Fluxograma mostrando a aplicabilidade da nanotecnologia de acordo com as propriedades físico-químicas encontradas [25].

Micelas, microemulsões, nanopartículas e nanocristais são tipos de nanoestruturas ou sistemas nanoestruturados.

As nanopartículas são partículas cujo tamanho situa-se entre um e algumas centenas de nanômetros (nm) e podem exibir propriedades únicas ao seu tamanho, não observadas em escala maior. Podem possuir caráter condutor ou semicondutor, confinamento quântico e outras propriedades ópticas, elétricas e mecânicas [25].

Os nanocristais semicondutores são partículas em escala nanométrica que possuem uma estrutura cristalina e propriedades ópticas e eletrônicas que mudam de acordo com seus tamanhos. Pesquisadores vêm estudando essas partículas intensivamente e aplicando em diversos dispositivos, como células solares e sensores. Possuem uma energia de *gap* intermediária entre a de materiais cristalinos e a de moléculas isoladas.

Quanto menor o cristal, maior o número de átomos na superfície, os quais não estão completamente ligados à rede cristalina, interrompendo a periodicidade da rede e deixando um ou mais orbitais pendentes, orientados para fora do cristal, os quais poderão servir como sítios ativos [27].

2.4 SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos possuem uma demanda crescente junto à sociedade, pois com a produção de produtos tóxicos vindos da atividade industrial que vem aumentando nas últimas décadas, fez-se necessário a criação de instituições regulamentadoras que visam garantir a qualidade ambiental e a saúde da população em geral. A *World Health Organization*, Scientific Committee on *Cosmetic Products and Non-food Products* (Estados Unidos) e o Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (Brasil) são exemplos de agências reguladoras que normatizam a quantidade máxima de gases tóxicos que podem ser liberados pela indústria, assim como a concentração máxima permitida para a exposição de trabalhadores a tais gases. Então, faz-se necessário a utilização de sensores, que são dispositivos capazes de quantificar as substâncias liberadas de maneira eficiente e em tempo real.

Sensor químico é definido como um dispositivo que é capaz de prover uma informação analítica sobre a variação na composição química do ambiente que os circunda. Os sensores químicos ideais são baratos, portáteis, seletivos e respondem instantaneamente para uma substância particular presente em qualquer meio, gerando um sinal de saída mensurável para qualquer concentração da molécula alvo. A molécula alvo da detecção, adsorvato, é denominada de analito. No caso de biossensores, a detecção não será necessariamente de uma espécie química (molécula alvo), mas sim de micro-organismos, biomoléculas (proteínas ou lipídios,

por exemplo) ou vírus que podem ser identificados ao se utilizar alguns biocompostos como membranas ou ácidos nucleicos [27].

Desde antes de 1920, diversas investigações têm demonstrado diferenças de condutividade, mobilidade de cargas livres, energia potencial e função trabalho da amostra dependendo da atmosfera onde esta se encontra. Isso acontece, pois a superfície desses materiais é altamente sensível a reações e processos quimissorptivos.

O começo do entendimento do uso de semicondutores como sensores de gás ocorreu somente em meados de 1956, na tese de A. Kefeli, aluno de Mollwo e Heiland, o qual notou mudanças drásticas na condutividade elétrica de uma camada de óxido de zinco, mantida a pressão constante, mudando apenas o nível de oxigênio do local que circundava o material. Nessa época as condições de operação do dispositivo ainda estavam longe das condições reais de uma aplicação prática. Outro sensor químico desenvolvido foi o sensor de eletrodo de vidro para determinação de pH [28], o qual indicava a atividade de íons de hidrogênio em uma solução. Em geral, os dispositivos medidores de pH podem ser divididos em duas partes: a camada ativa que é sensível ao analito; e o transdutor [15], que irá converter a reação que ocorre na interface analito/camada ativa em um sinal elétrico mensurável. A camada ativa é sensível às variações químicas do ambiente, pois, em âmbito microscópico ela interage com as moléculas do analito por meio de ligações intermoleculares superficiais (adsorção) ou da difusão do analito pelos poros da camada (absorção) [29], podendo haver troca de carga entre eles.

Inicialmente, o analito interage com o elemento sensível presente no sensor, o qual possui alguma afinidade eletrônica com o mesmo. O elemento sensível (ou camada ativa) do sensor pode ser composto por materiais poliméricos, nanopartículas ou unidades moleculares chamados de receptores, por exemplo. Após a adsorção do analito na camada ativa algumas características do dispositivo podem mudar, as quais serão captadas e transformadas em um sinal mensurável, pela função de transdução.

Historicamente, avanços em ciência dos materiais e engenharia têm sido importantes para o desenvolvimento no campo de sensores, sendo que em meados de 1980 sensores miniaturizados começaram a ser pesquisados para a detecção de diferentes gases tóxicos [30, 31], pois os equipamentos utilizados nessa época para detecção eram grandes, caros e exigiam a utilização por operadores qualificados,

como no caso da cromatografia gasosa associada (ou não) à espectrometria de massa [32]. A detecção de voláteis ainda hoje é realizada por meio destas técnicas, pois são muito bem estabelecidas e possuem muitas vantagens, como a grande precisão e o baixo limite de quantificação, além de conseguir detectar uma gama de analitos simultaneamente, enquanto que a utilização de sensores químicos para estes fins ainda está em processo de desenvolvimento.

Ambos os tipos de adsorção entre as moléculas do analito e os sítios de interação da camada ativa podem alterar alguma propriedade física da camada ativa do material, gerando uma resposta (R) que é convertida, pelo transdutor, em um sinal mensurável [15]. A resposta R do sensor varia quando ocorre à exposição do sensor ao analito, saindo de um valor inicial até outro valor em uma região de saturação (equilíbrio), conforme a Fig. 7. A região entre a saturação e o valor inicial de R é denominada de região dinâmica.

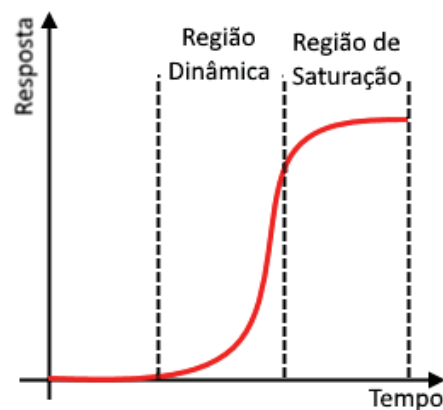


Figura 7 - Variação da propriedade física R versus tempo e a definição das duas regiões distintas de uma curva de resposta genérica para uma determinada concentração de analito.

A variação relativa da resposta do sensor ($\Delta R/R_0$) em geral é dependente da quantidade de analito no ambiente, e a sua taxa de variação em função de diferentes concentrações ($[A]$) é denominada de sensibilidade (S) do sensor.

Os sensores químicos podem ser classificados em sensores eletroquímicos, de massa, ópticos, ou sensores resistivos [33], os quais serão explanados nas próximas subseções.

2.4.1 Sensores eletroquímicos

Eletroquímica implica em transferência de carga de um eletrodo para outra fase, sendo essa sólida ou líquida. Durante esse processo, mudanças químicas tomam lugar no eletrodo e a carga é conduzida através de todo o volume da amostra. A reação no eletrodo e/ou o transporte de carga pode ser modulado quimicamente e serve como base para o processo de detecção.

Sensores eletroquímicos são dispositivos que possuem um eletrodo de trabalho (sensível ao analito) e um contra eletrodo, separados por uma fina camada de eletrólito (há um eletrodo de referência entre os outros dois que evita flutuações no potencial aplicado), conforme a Fig. 8. Há também uma fina membrana hidrofóbica próxima da região de entrada do analito, que evita a passagem de moléculas de água do ambiente para o dispositivo, evitando interferência nas medidas [15].

O analito de interesse passa por uma abertura, difunde pela camada hidrofóbica e reage com o eletrodo de trabalho, oxidando-o ou reduzindo-o. A corrente elétrica que circula entre os eletrodos é monitorada, havendo variação desta na oxidação ou redução do eletrodo.

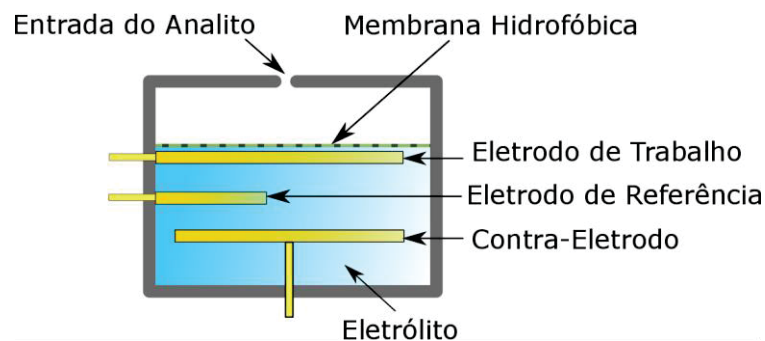


Figura 8 - Representação esquemática de um sensor eletroquímico.

Sensores eletroquímicos são um dos grupos mais utilizados e mais antigos de sensores químicos. Podem ser divididos em sensores potenciométricos (medida de diferença de potencial), amperométricos (medida de corrente) e condutimétricos (medida de condutividade). Em 1970 surgiu o *Ion Sensitive Field-Effect Transistor* (ISFET) como alternativa ao eletrodo de vidro para medição de pH. Seu princípio é baseado no *Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor* (MOSFET), o qual utilizava a camada de óxido isolante exposta à solução. De forma análoga a outros sensores eletroquímicos, O ISFET trabalha com um componente sensível a íons conectado a um sistema de alta impedância de entrada para a transdução do sinal.

A transferência de elétrons pode ocorrer ou não dependendo da diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de equilíbrio do analito. Aplicando um determinado potencial no eletrodo, todo analito cujo potencial seja igual ou inferior a este, sofrerá eletrólise. Isso acarreta na baixa seletividade desses dispositivos.

2.4.2 Sensores de massa

Sensores de massa detectam mudanças causadas por variações da massa da camada ativa, devido às moléculas adsorvidas/absorvidas, como exemplo os sensores piezoresistivos como os de onda acústica superficial (*surface acoustic wave* - SAW) [34]. Os sensores SAW são feitos com um material piezoelétrico como o quartzo e dois eletrodos interdigitados que são os transdutores [35].

A Fig. 9 mostra uma representação esquemática de um sensor SAW, onde são aplicados pulsos elétricos no transdutor de entrada, fazendo com que o quartzo oscile e propague uma onda acústica até um transdutor de saída. Entre eletrodos, há uma camada ativa por onde a onda acústica superficial será propagada. Esta camada muda sua viscoelasticidade quando há a adsorção/absorção de moléculas do analito, mudando assim a frequência das ondas que chegarão ao transdutor de saída ou deslocando-as [36]. A interação do dispositivo SAW com o meio que o circunda pode perturbar a onda propagada pelo material ativo, podendo haver diferenças na velocidade final da onda ou atenuação da mesma, resultada da interação do dispositivo com o meio que o circunda. Além disso, devido à propagação da onda em meio piezoresistivo, há a presença de deformação mecânica e mudanças na condutividade do material, podendo surgir o acoplamento de diferentes fenômenos de forma que o número de interações entre as ondas superficiais e o sinal de saída observado, não são facilmente correlacionados, sendo de difícil interpretação.

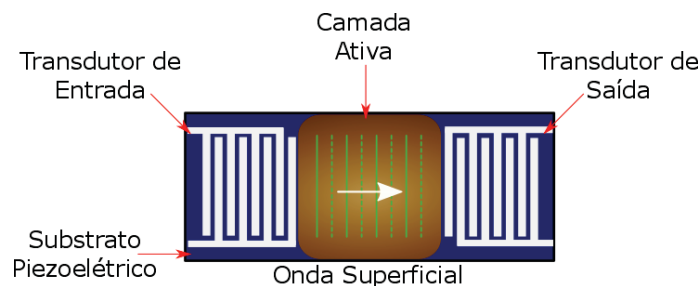


Figura 9 - Representação esquemática de um sensor SAW.

Como vantagens, possuem um tamanho pequeno, alta sensibilidade e estabilidade, facilidade na construção e operação e o baixo consumo. Além disso, as medidas de deslocamento de frequência são muito confiáveis e precisas. Mesmo possuindo uma alta sensibilidade a diversos analitos, esses dispositivos possuem o problema de que todo analito adsorvido mudará a viscoelasticidade da camada ativa gerando uma resposta, implicando em uma baixa seletividade do sensor e consequente suscetibilidade a interferências vindas de outros compostos. Ainda assim, tal dispositivo tem sido largamente aplicado para a detecção de VOCs, devido a técnicas de modificação interfacial que aumentam em parte a especificidade e sensibilidade de tais sensores [37, 38]. Há, reportado na literatura, a utilização destes sensores para a detecção de aminas, álcoois, ácidos carboxílicos, e compostos aromáticos [39].

2.4.3 Sensores ópticos

A química analítica usa a luz em larga escala para investigar a composição química de vários tipos de amostras. A interação da radiação eletromagnética com a matéria ocorre para um grande intervalo de frequências e prove informação que vai desde a estrutura eletrônica dos átomos até a dinâmica de cadeias poliméricas.

Métodos baseados na interação da luz com a amostra são conhecidos como métodos de análise ópticos. Frequentemente o analito não pode ser detectado diretamente por nenhum método óptico, sendo necessária a conversão deste utilizando um reagente de conversão específico. A reação analito-reagente se dá na interface do sensor e é mediada pelo feixe de luz trazido por uma guia de onda (fibra óptica, por exemplo) integrada ao sensor.

Sensores ópticos comumente reportam mudanças na fluorescência ou na sua coloração causada por mudanças em seus espectros de fluorescência ou absorção em um comprimento de onda específico na presença do analito de interesse [40]. Os sensores colorimétricos, ilustrados na Fig. 10, dão sinais diretamente visíveis, não dependem de estímulo elétrico para operarem [41]. Possuem um baixo custo de fabricação e são portáteis, mas possuem a desvantagem de necessitar de receptores moleculares, como por exemplo, corantes orgânicos com metaloporfirinas, ou outros compostos que possibilitam a mudança de cor na

presença do analito [32]. Estes dispositivos são geralmente utilizados para detecção de organoaminas e outros VOCs [42, 43].

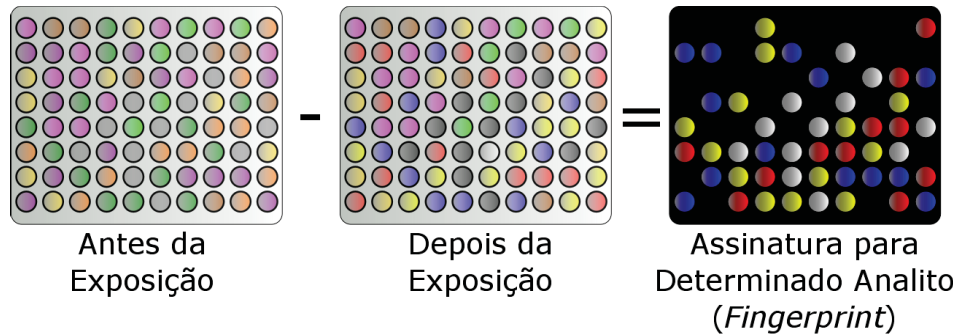


Figura 10 - Representação esquemática de um sensor colorimétrico.

Suzuki et al [44], mostrou em 2003, um sensor químico colorimétrico, feito com duas moléculas distintas que trocavam de cor na presença de formaldeído. Através do monitoramento do espectro de absorção com um espectrofotômetro, observou que o dispositivo detectava cerca de 1 ppm do gás com sensibilidade de $0,13 \text{ ppm}^{-1}$.

2.4.4 Sensores resistivos

A utilização deste tipo de sensores químicos vem da simplicidade de preparação e de instrumentação. Consistem em um par de eletrodos interdigitados com uma camada ativa que tem sua resistência modulada pela presença ou ausência do analito [15]. Diversos materiais vêm sendo utilizados neste tipo de sensor, como: óxidos metálicos semicondutores (*metal oxide semiconductor* – MOS), polímeros condutores e materiais nanoestruturados.

Os primeiros sensores MOS utilizavam semicondutores como SnO_2 , ZnO ou Fe_2O_3 e tinham suas resistências mudadas quando expostos a gases como H_2 , CH_4 ou H_2S , pois estes analitos sofrem atração eletrostática da camada de óxido dos dispositivos que é mais eletronegativa do que o hidrogênio dos gases, realizando assim ligações de hidrogênio [45].

Sensores MOS foram aplicados para diferentes fins como a detecção de determinados VOCs como alcanos e álcoois [46, 47]. A resposta destes sensores depende da temperatura de operação, usualmente alta ($200 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$), e da atividade da camada do óxido. As altas temperaturas são necessárias para evitar a

adsorção de água na superfície do óxido metálico [32]. Muitos grupos começaram a estudar sensores baseados em óxidos como o NiO [48], Al₂O₃ [49] e MnO₂ [50], por possuírem um regime linear em grande faixa de concentrações e boa reprodutibilidade. Possuem sensibilidade de 0,33 Ω/ppm, 70 Ω/ppm e 1,02 Ω/ppm, para formaldeído, respectivamente.

Outras estratégias também foram desenvolvidas, como a mostrada por Vianello et al [51], ao propor um transistor de efeito de campo para identificação de formaldeído, no qual a detecção se dava por meio de uma solução de formaldeído em água (formalina) que era depositada em cima da camada semicondutora do transistor. Para que a detecção ocorresse, era adicionada uma enzima (nicotinamida adenina dinucleoside – NAD) e formaldeído desidrogenado (FDH) na formalina. A presença da NAD e FDH na solução dá início a uma reação que converte o formaldeído em ácido fórmico, reduz a enzima e libera um próton (H⁺) [38]. A corrente elétrica que passava entre a fonte e o dreno do transistor era então afetada devido à presença dos íons H⁺, podendo assim se determinar a quantidade de íons na camada semicondutora que era proporcional à quantidade de formaldeído em solução. Tal sensor possui um comportamento linear com a concentração, respondendo em um intervalo entre 0,5 – 2 ppm com uma sensibilidade de 6,7 mV/μM [38].

Outro tipo de sensor resistivo é feito com polímeros condutores ou nanoestruturas em sua camada ativa, podendo trabalhar em temperatura ambiente, mas apresentando em geral, baixa especificidade [32]. Geralmente línguas e narizes eletrônicos utilizam este tipo de sensores. Possuem a vantagem de detectar concentrações extremamente baixas de analito devido à sua alta razão área/volume e alta mobilidade eletrônica, além da possibilidade de se modificar (funcionalizar) sua superfície alterando a resposta a diferentes analitos, com a possibilidade de aumento de sensibilidade [32].

Há relatos na literatura de sensores feitos com nanoestruturas de carbono, funcionando à temperatura ambiente e detectando formaldeído numa quantidade na faixa de 50 ppb [52] possuindo uma sensibilidade de 0,4 ppm⁻¹.

Rahman et al [53,54] mostraram dois tipos de sensores nanoestruturados para a detecção de álcoois, usando como camada ativa nanopartículas de óxido de prata e nanocubos de dióxido de estanho, tendo comportamento quase linear, para

as concentrações analisadas e sensibilidades de $2,65 \mu\text{Acm}^{-2}/\text{mM}$ e $5,79 \text{Acm}^{-2}/\text{mM}$ [detecta $(0,16 \pm 0.02) \text{mmol/L}$].

Em 2010, Greenshields et al [55] reportaram o uso de blendas de nanotubos de carbono com materiais poliméricos, para a detecção de diferentes vapores voláteis orgânicos, como etanol, metanol e tolueno.

Em 2016, Dias et al [56] utilizaram xerogel carbônico (substância sólida porosa, na qual os fenômenos de absorção se tornam importantes) para a detecção de vapores de acetona, metanol e etanol através de medidas de espectroscopia de impedância, mostrando dispositivos que respondem rapidamente, e possuem uma resposta maior, devido à alta porosidade da camada ativa, que resulta em um número maior de sítios de interação.

Recentemente, há relatos da utilização de compósitos contendo baixas concentrações de óxido de grafeno reduzido, em substratos flexíveis para a detecção de dióxido de nitrogênio [57], assim como em dispositivos de ZnSnO_3 , para aumentar a seletividade do dispositivo à formaldeído, melhorando a sensibilidade e diminuindo o limite de detecção do mesmo [58].

2.5 PARÂMETROS QUANTITATIVOS

2.5.1 Curva de calibração e sensibilidade

Em química analítica, a curva de calibração estabelece uma relação matemática inequívoca entre a quantidade medida e a concentração de analito. A saída do sensor é uma medida física chamada de sinal de resposta do sensor. A resposta do sensor (R) pode ser correlacionada com a concentração de analito na amostra ($[A]$) utilizando uma função matemática:

$$R = F([A]) + e_y \quad (7)$$

Aqui $F([A])$ representa uma função matemática dependente da concentração do analito A e e_y é a medida do erro da resposta. A função de calibração pode ser derivada de algum modelo matemático do sensor ou pode ser apenas uma função

de interpolação de dados empírica. Uma função de calibração, conveniente e comumente usada ($F([A]) = S[A]$), resulta em:

$$R = S[A] + e_y \quad (8)$$

Onde S indica a sensibilidade do sensor. Para pequenos erros ($e_y \rightarrow 0$) essa função de proporcionalidade direta é caracterizada por uma sensibilidade constante. De forma mais geral a sensibilidade é definida como a taxa de variação da resposta do sensor pela concentração do analito, dada por:

$$S \equiv \frac{\partial(\Delta R/R_0)}{\partial[A]} \quad (9)$$

A resposta do sensor é caracterizada como a variação relativa de alguma propriedade física do dispositivo, como a impedância, por exemplo. No caso de uma curva de calibração não linear, a sensibilidade não será constante, mas dependerá da concentração do analito. A função de calibração pode incluir parâmetros constantes que são característicos do sensor derivados de leis fundamentais da físico-química ou constantes gerais (como, a constante do gás, constante de Faraday), mas essas situações não são encontradas frequentemente na literatura [59].

2.5.2 Seletividade

Um sensor ideal é aquele que reconhece um único analito e nenhum outro. Esse requerimento pode ser encontrado em alguns biossensores (anticorpos ou enzimas altamente seletivas na camada ativa), mas geralmente não é alcançado facilmente, devido às similaridades entre os analitos e à falta de ferramentas para uma detecção específica.

Sensores específicos possuem um custo mais elevado de fabricação e são úteis quando o objetivo é a detecção de um único analito. Entretanto, em um problema real, pode haver a presença de diversos gases atmosféricos simultaneamente (nitrogênio, oxigênio, vapor de água, etc.), ou como no caso de um

diagnóstico clínico de uma doença, onde se pode ser necessário o monitoramento de até 20 biomarcadores diferentes ao mesmo tempo.

A figura de mérito que mostra o quão específico é um sensor químico, pode ser calculada utilizando a equação adaptada de E. Llobet et al [60]:

$$\delta_i = \frac{(\Delta R/R_0)_i}{\sum_{n=1}^j (\Delta R/R_0)_n} \quad (10)$$

Onde δ_i é a especificidade do sensor para o analito i , $\Delta R/R_0$ é a resposta relativa do sensor e $\sum_{n=1}^j (\Delta R/R_0)_n$ é a soma da resposta relativa do sensor para os analitos $n=1$ até j . O valor de especificidade pode variar entre 0 e 1, sendo o valor 1 um sensor totalmente seletivo a um analito alvo quando comparado com os outros analitos medidos (tratados como interferentes).

A fim de levar em conta a seletividade, uma função de calibração pode incluir um ou mais termos que expressam a interferência de compostos (contaminantes) acompanhados do analito alvo. Se esses efeitos estiverem abaixo de certo limite de erro, então o sensor tem uma seletividade satisfatória. Caso contrário o sensor dará um resultado incorreto. A interferência vem da interação do contaminante com o sítio adsorvedor. Se o contaminante interage com o sensor e gera uma resposta o sensor é dito não específico.

2.5.3 Limite de detecção e quantificação

Sensores químicos podem ser validados usando-se métodos analíticos, os quais são indispensáveis para se monitorar a confiabilidade e mostrar a robustez dos dispositivos. Como regra, os sensores devem determinar concentrações acima de um nível especificado. O nível de concentração mais baixo em que o sensor ainda fornece resultados confiáveis representa o limite de detecção (LoD). LoD é a concentração mais baixa ou quantidade de analito que pode ser distinguida do valor branco (ausência da substância), com um limite de confiança. A Fig. 11 mostra a definição de LoD.

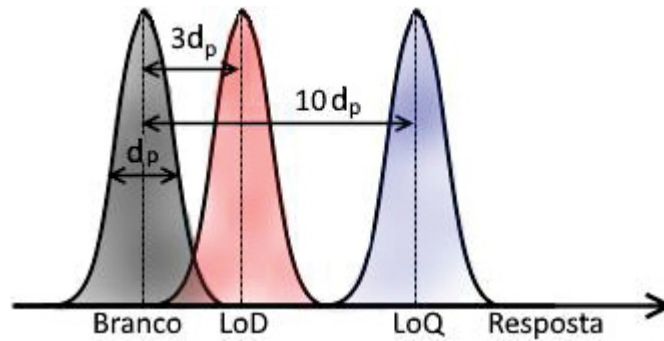


Figura 11 - Representação da resposta média de um sensor para o branco (referência), limite de detecção e limite de quantificação. Cada gaussiana representa a distribuição do desvio padrão d_p .

Se y_b e d_p são o valor médio e o desvio padrão das medidas do branco, respectivamente, então o LoD será dado por:

$$y_{LOD} = R_b + \tau d_b / S \quad (11)$$

Onde S é a sensibilidade do dispositivo e τ é um fator numérico escolhido de acordo com o grau de confiança desejado (para uma resposta média baseada na resposta de 7 sensores nominalmente iguais é 3, gerando um intervalo de confiança de 95%), R_b é a resposta para o branco e d_b é o desvio padrão [61]. Por definição o LoD em termos da concentração é obtido usando-se o valor de y_{LOD} , da Eq. 11, na curva de calibração do sensor (determinada próxima ao LoD suspeito). Essa figura de mérito não quantifica uma concentração específica, apenas indica que existe uma probabilidade do analito estar presente, sendo que para se quantificar confiavelmente a concentração medida, essa deve estar acima do denominado limite de quantificação (LoQ).

O limite de quantificação corresponde a um sinal que difere da média do branco por 10 vezes o desvio padrão ($\tau = 10$) do mesmo [63] dividido pela sensibilidade. Ambas figuras de mérito dependem do ruído do branco e da sensibilidade do dispositivo, por isso é importante maximizar a razão sinal-ruído dos sensores, os quais possuirão menores valores de LoD e LoQ.

Cada sensor pode detectar diferentes concentrações em uma ampla faixa, denominada de faixa de resposta ou domínio de concentração. O limite superior na faixa de concentrações é a concentração cuja resposta desvia significativamente da

função de calibração assumida. A variação pode ser devida a muitos fatores como a saturação dos sítios adsorvedores ou a difusão do analito na camada ativa.

Outra figura de mérito relacionada à sensibilidade e ao ruído é a resolução. A resolução do sensor é definida como a menor variação de analito detectada pelo dispositivo sendo a razão entre a variação de resposta e a sensibilidade [63]. A resolução não deve ser confundida com a definição de LoD, pois o ruído na presença do analito que afetará na resolução, pode diferir do ruído de branco utilizado no cálculo de LoD.

2.5.4 Tempo de resposta e recuperação

O tempo de resposta de um sensor é determinado como tempo decorrido desde o momento em que o analito é colocado em contato com o sensor até o momento quando o sensor entra em equilíbrio dinâmico e há uma saturação no sinal (90% do tempo para atingir a saturação) e a resposta se torna praticamente constante [62]. Durante esse intervalo de tempo, o sensor se encontra no regime transitório. O tempo de resposta está relacionado com diferentes fatores, como a taxa de interação do analito com os sítios adsorvedores ou o tempo de difusão do adsorvato.

De forma análoga, o tempo de recuperação é definido como o tempo necessário para, depois de retirado o analito, o sinal de resposta do dispositivo recupere 90% da variação do sinal inicial [64].

Esses tempos podem não ser constantes e sim possuir uma relação com a quantidade de adsorvato presente. Quanto menor esses tempos são, mais rápido são as respostas do sensor e melhor é o dispositivo. Como os tempos de resposta e recuperação estão relacionados à natureza físico-química da interação, então tempos de até cerca de 10 min são encontrados na literatura para diferentes materiais ativos.

2.6 MATRIZES COM MÚLTIPLOS SENSORES

Matrizes de sensores são conjuntos constituídos de múltiplos dispositivos e podem distinguir diversos analitos. Entretanto, essa situação não é facilmente encontrada, de forma que se devem ter sensores com sensibilidades e especificidades muito

diferentes no sistema e a utilização de um método de reconhecimento de padrões apropriado [63]. O primeiro tipo de matriz de sensores feito recebeu o nome de nariz eletrônico e foi demonstrado por Persaud e Dodd em 1982 [64]. Em 1986, Stetter et al [65] reportaram a utilização de um conjunto de sensores químicos inespecíficos e um sistema de reconhecimento de padrões para se distinguir analitos. Na década de 90 o estudo e utilização de narizes eletrônicos se intensificaram [66].

O nariz eletrônico é composto, em resumo, por dois componentes: a matriz sensorial e o sistema de reconhecimento de padrões conforme representado na Fig. 12. Narizes eletrônicos são utilizados para monitoramento ambiental [67], diferenciação de aromas [68] e análise e monitoramento de alimentos [69].

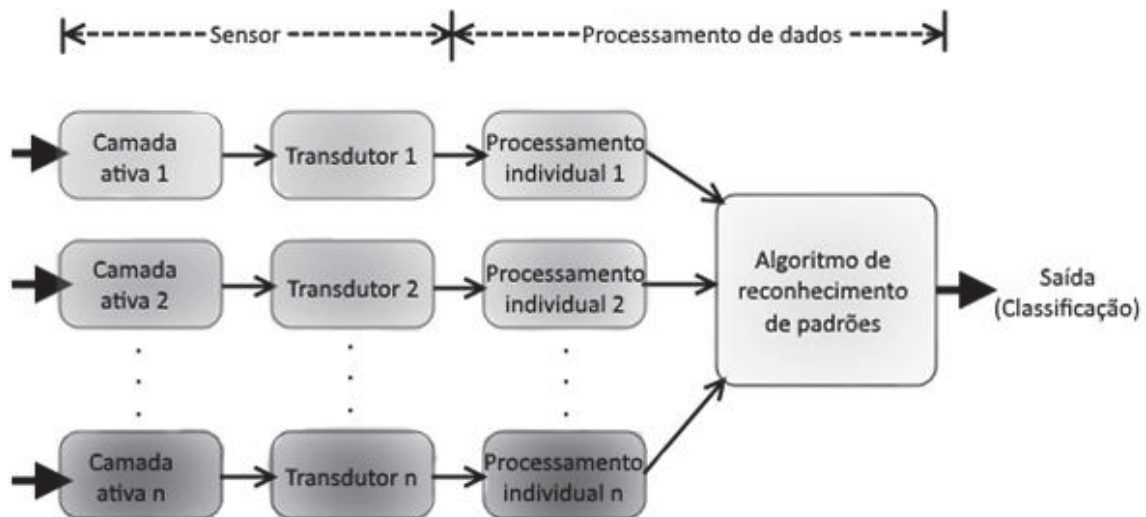


Figura 12 - Representação esquemática de uma matriz de sensores (língua ou nariz eletrônico).

J. Tan et al [70] desenvolveram um conjunto de sensores químicos ópticos que podem separar diferentes sucos de frutas, ao se analisar as quantidades de diferentes ácidos carboxílicos exalados. Um método de reconhecimento de padrões foi utilizado para separar as respostas em grupos distintos, comparando os resultados, com medidas feitas por cromatografia gasosa, mostrando alta concordância com a técnica já estabelecida [47].

2.7 MATRIZES DE SENSORES DE SENSITIVIDADE-CRUZADA

Devido à dependência da resposta com a concentração dos VOCs e a falta de especificidade dos sensores, estratégias foram desenvolvidas para se identificar

espécies moleculares utilizando a resposta coletiva de um conjunto de sensores, na tentativa de contornar esse problema. A utilização de processamento de sinal e algoritmos de reconhecimento de padrões são fatores decisivos para se conseguir conjuntos de sensores químicos que possam identificar analito em meio a ambientes com diferentes substâncias interferentes e ao fim, ter uma utilidade prática real.

Para se determinar a concentração de diferentes analitos, os dados obtidos a partir de uma matriz de sensores devem ser processados por métodos estatísticos conhecidos como “métodos de análise de dados multivariados”. A aplicação desses métodos em química analítica é um dos objetivos da quimiometria. Outro tipo mais sofisticado de análise de dados se baseia na construção de redes neurais artificiais (artificial neural network, ANN) [17].

Supondo que a matriz de sensores inclui n dispositivos de sensibilidade cruzada e que respondem linearmente a m diferentes analitos de uma amostragem (k) em que a resposta de cada sensor é diretamente proporcional à concentração de analito (c_{jk}), a sensibilidade (a_{ij}) será constante. Por fim, assume-se que o sinal produzido por um sensor (y_{ki}) resulta da superposição da resposta de cada analito ($a_{ij}c_{jk}$). Então, as respostas dos sensores serão dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{1k} = a_{11}c_{1k} + a_{12}c_{2k} + \cdots + a_{1j}c_{jk} + \cdots + a_{1m}c_{mk} \\ y_{2k} = a_{21}c_{1k} + a_{22}c_{2k} + \cdots + a_{2j}c_{jk} + \cdots + a_{2m}c_{mk} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ y_{ik} = a_{i1}c_{1k} + a_{i2}c_{2k} + \cdots + a_{ij}c_{jk} + \cdots + a_{im}c_{mk} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ y_{nk} = a_{n1}c_{1k} + a_{n2}c_{2k} + \cdots + a_{nj}c_{jk} + \cdots + a_{nm}c_{mk} \end{array} \right. \quad (12)$$

Se N amostras de gás forem analisadas com a mesma matriz de sensores, N sistemas de equações similares, com $k = 1, 2, \dots, N$ podem ser escritas. Esse conjunto de equações, que representa o modelo matemático da resposta dos sensores, pode ser escrito de forma sucinta utilizando a notação matricial, como mostrado por [74].

$$Y_{(n \times N)} = A_{(n \times N)} \times C_{(N \times m)} \quad (13)$$

Onde Y é a matriz que inclui n sensores para N amostras de gás. Nessa matriz, cada coluna inclui a resposta, de diferentes sensores, associada para um analito particular enquanto que as linhas representam a resposta de um sensor individual para diferentes analitos. A é a matriz de sensibilidade, composta por a_{ij} termos e C é a matriz de concentrações a qual contém as concentrações conhecidas para os m analitos (linhas) em N amostras (colunas). Essa equação é usada como um estágio de calibração para obter a matriz de sensitividades usando amostras de concentrações conhecidas [71].

A Eq. 13 pode ser utilizada por análises de regressão linear, mas métodos mais confiáveis baseados em compressão de dados são geralmente utilizados. Nesses métodos, o número de variáveis é reduzido formando novas variáveis como combinações lineares das variáveis antigas. As novas variáveis são chamadas componentes principais expressas por:

$$y_p = a_{1p}y_{1j} + a_{2p}y_{1j} + \dots + a_{ip}c_{ij} + \dots + a_{np}c_{nj} \quad (14)$$

Métodos de análise de dados multivariados (utilizando um conjunto de sensores) possuem diversas vantagens ao se comparar com a análise univariada feita por um único sensor, permitindo o mapeamento e distinção de diversos analito simultaneamente.

2.7.1 Análise tristimulus

A estratégia utilizada neste trabalho, em particular, usa a resposta de um conjunto de apenas três sensores inespecíficos. Esta estratégia é derivada do processo desenvolvido em 1931 para descrever o comportamento de um sistema sensorial específico, o olho humano [72]. O olho, ou mais especificamente a retina, contém dois tipos de fotorreceptores, os cones e os bastonetes. Os cones são responsáveis pela percepção de cores que temos e evidências experimentais sugerem que há três tipos de cones, que respondem maneira distinta ao espectro luminoso [72]. Esses fotorreceptores têm seus picos de resposta próximos aos comprimentos de onda correspondentes ao azul, verde e vermelho, mas possuem também uma resposta (mesmo que reduzida) para outras frequências do espectro

visível, conforme a Fig. 13 (a). Ou seja, os cones localizados na retina, são “sensores” inespecíficos. Mesmo com essa falta de especificidade, podemos identificar e diferenciar com precisão uma gama de cores em diferentes intensidades.

Em colorimetria a estratégia utilizada para descrever a nossa percepção das cores é por meio da análise dos valores tristimulus das coordenadas de cromaticidade (coordenadas CIE RGB), sendo possível a construção do diagrama CIE de cromaticidade como o representado na Fig. 13 (b).

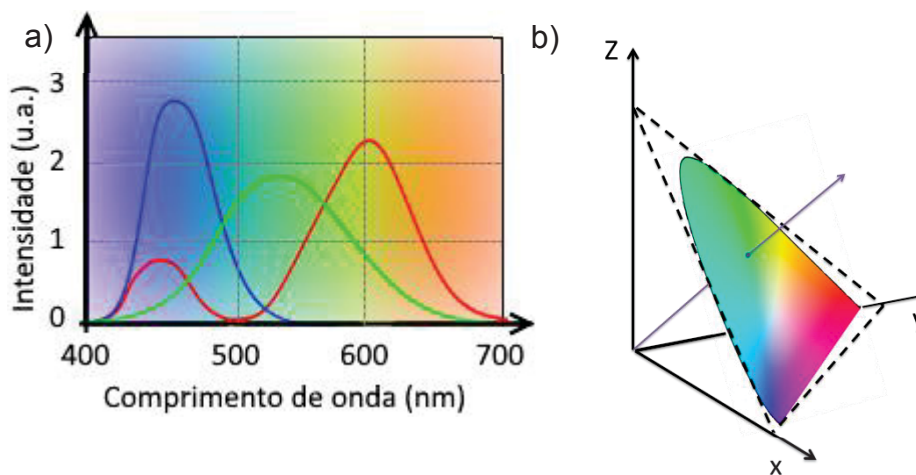


Figura 13 - (a) representação da intensidade de resposta dos três fotodetectores para diferentes comprimentos de onda e; (b) diagrama CIE de cromaticidade.

Essa análise pode ser modificada e aplicada a qualquer conjunto de três sensores, e já foi utilizada anteriormente no grupo por Greenshields *et al* para se monitorar o amadurecimento de frutos [73] e a proliferação de colônias de fungos, nos mesmos [74]. O tratamento consiste em usar a resposta de três sensores como a magnitude de um vetor em um espaço tridimensional (denominado espaço tristimulus), admitindo somente sensores com respostas que sejam positivas, lineares no intervalo de interesse (sensitividade constante) e que respondam na presença de um analito e tenham resposta nula na ausência dele. A resposta de cada sensor poderá ser escrita de acordo com:

$$R_1 = \alpha[A], R_2 = \beta[A] \text{ e } R_3 = \gamma[A] \quad (15)$$

R_i (com $i = 1, 2$ ou 3) são as intensidades de resposta para cada um dos três sensores, α , β e γ são as suas respectivas sensibilidades e $[A]$ é a concentração do analito A . Com esta notação, o vetor resposta pode ser expresso por:

$$\vec{r} = r_x \hat{x} + r_y \hat{y} + r_z \hat{z} \quad (16)$$

Matematicamente as coordenadas do vetor \vec{r} (r_x , r_y e r_z) podem ser escritas na forma de três equações escalares, denominadas de equações paramétricas da reta, descritas por:

$$\begin{cases} r_x = R_1^0 + R_1 t \\ r_y = R_2^0 + R_2 t \\ r_z = R_3^0 + R_3 t \end{cases} \quad (17)$$

Onde, R_i^0 (com $i = 1, 2$ ou 3) são as coordenadas de origem do vetor (que neste caso são iguais à zero, pois foi considerado que na ausência de analito a resposta dos sensores é nula) e t um parâmetro. A maneira utilizada para analisar o vetor resposta é através das coordenadas do ponto onde este vetor intercepta um plano unitário, dado por $x + y + z = 1$. Neste ponto as coordenadas do vetor (r_x , r_y e r_z) se igualam as coordenadas do plano unitário (x , y e z), de forma que é possível substituir o conjunto de Eqs. 17 na equação do plano unitário e isolar o parâmetro t :

$$t = \frac{1}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (18)$$

Substituindo t novamente no conjunto de Eq. 17, tem-se que as coordenadas do ponto onde o vetor resposta intercepta o plano unitário serão dadas por:

$$x = \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_3}, y = \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_3} \text{ e } z = \frac{R_3}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (19)$$

Da Eq. 19, fica evidente que qualquer vetor construído com as três respostas deve interceptar uma região específica e que esta região é determinada somente pela sensibilidade do conjunto de dispositivos para o analito.

A vantagem de utilizar esta análise consiste na eliminação da dependência da resposta dos sensores com a concentração do analito, pois quando a concentração variar a resposta individual dos sensores variará, alterando somente a magnitude do vetor, sem alteração de direção ou sentido, mantendo assim as coordenadas do ponto. Este ponto pode ser usado como assinatura (padrão) do analito e esse fato pode ser demonstrado matematicamente substituindo o conjunto de Eq. 15 na Eq. 19.

Normalmente, as coordenadas do ponto são representadas em um gráfico bidimensional (projeção do ponto), utilizando apenas duas das coordenadas, conforme representado na Fig. 14, pois a terceira pode ser obtida automaticamente ($x + y + z = 1$), sem acarretar em perda de informação.

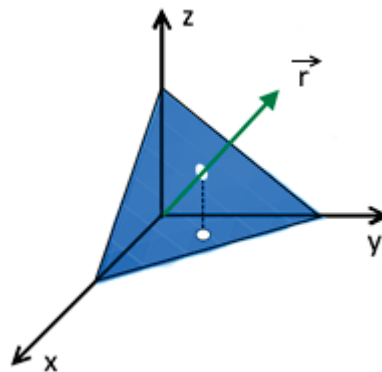


Figura 14 - Representação geométrica do vetor interceptando o plano unitário, e a projeção deste ponto no plano xy.

Esta análise permite a identificação de diferentes analitos independentemente das suas concentrações, pois os sensores geralmente possuem diferentes sensibilidades para cada analito, fazendo com que o vetor resposta de cada VOC intercepte o plano unitário em uma região diferente. A impossibilidade de diferenciação entre dois analitos diferentes ocorre somente nos casos onde três sensibilidades forem iguais para ambos analitos ou se as sensibilidades forem diferentes somente por um fator de proporcionalidade ($\alpha' = c\alpha''$, $\beta' = c\beta''$ e $\gamma' = c\gamma''$), uma condição bem particular que deve ser evitada ao selecionar os sensores utilizados.

A análise tristímulo descreve as coordenadas do ponto de interceptação do vetor, para a situação dos sensores estarem expostos a um analito, mas uma situação mais complexa ocorre ao se expor o conjunto de sensores a um sistema contendo uma mistura de dois analitos, A e B, simultaneamente. Neste caso, a soma das concentrações relativas dos analitos será $[A]_r + [B]_r = 1$. Se a resposta de cada analito, não afetar/interagir com a resposta da outra espécie adsorvida e na ausência da formação de complexos ou reações-cruzadas, a resposta dos sensores será dada pelo conjunto:

$$\begin{cases} R_1^A = \alpha^A [A]_r \\ R_2^A = \beta^A [A]_r \\ R_3^A = \gamma^A [A]_r \end{cases} \quad (20)$$

A Eq. 20 pode ser escrita em relação à concentração relativa do analito B, de forma que $[A]_r + [B]_r = 1$:

$$\begin{cases} R_1^B = \alpha^B [B]_r = \alpha^B (1 - [A]_r) \\ R_2^B = \beta^B [B]_r = \beta^B (1 - [A]_r) \\ R_3^B = \gamma^B [B]_r = \gamma^B (1 - [A]_r) \end{cases} \quad (21)$$

R_i^A (com $i = 1, 2$ ou 3) representa a intensidade da resposta dos sensores 1, 2 e 3 ao analito A, R_i^B (com $i = 1, 2$ ou 3) representa a intensidade da resposta dos sensores 1, 2 e 3 ao analito B, α^A , β^A e γ^A são as sensibilidades ao analito A e α^B , β^B e γ^B são as sensibilidades dos sensores 1, 2 e 3 ao analito B.

A resposta total de cada sensor (que será efetivamente medida) na presença de uma mistura binária será considerada como a soma ponderada das respostas dos sensores com respeito aos analitos A e B ($R_i^{mix} = R_i^A + R_i^B$, com $i = 1, 2$ ou 3). Então as componentes do vetor resposta para misturas binárias, em sua forma paramétrica, serão dadas por:

$$\begin{cases} R_1 = R_1^0 + R_1^{mix} t = (R_1^A + R_1^B) t \\ R_2 = R_2^0 + R_2^{mix} t = (R_2^A + R_2^B) t \\ R_3 = R_3^0 + R_3^{mix} t = (R_3^A + R_3^B) t \end{cases} \quad (22)$$

Sendo R_i^0 (com $i = 1, 2$ ou 3) igual a zero. Substituindo R_1 , R_2 e R_3 na equação do plano, isolando t , semelhantemente ao procedimento já feito nas Eq. 18 e Eq. 19, tem-se que as coordenadas tristimulus correspondentes à mistura serão dadas por [75]:

$$x = \frac{\alpha^B + (\alpha^A - \alpha^B)[A]_r}{\eta}, y = \frac{\beta^B + (\beta^A - \beta^B)[A]_r}{\eta} \text{ e } z = \frac{\gamma^B + (\gamma^A - \gamma^B)[A]_r}{\eta} \quad (23)$$

Onde $\eta = \alpha^B + \beta^B + \gamma^B + \{(\alpha^A - \alpha^B) + (\beta^A - \beta^B) + (\gamma^A - \gamma^B)\}[A]_r$. Da Eq. 23 fica evidente que a mudança na concentração relativa de um analito em uma mistura binária, muda as coordenadas tristimulus (a direção do vetor muda conforme a concentração relativa da espécie A varia), como demonstrado previamente [63].

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo está organizado de forma a apresentar os materiais que foram utilizados, os procedimentos e os parâmetros para a limpeza do substrato e preparação da solução, além dos passos necessários para o desenvolvimento do dispositivo e as técnicas de medida utilizadas.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Eletrodos interdigitados

Os eletrodos interdigitados utilizados neste trabalho são de níquel não eletrolítico imerso em ouro (*electroless nickel immersion gold*, ENIG) e foram adquiridos da Micropress SA. Os eletrodos estão dispostos em 18 pares com 7,9 mm de comprimento e uma separação de 0,1 mm entre eles em substrato de FR4, possuindo 56,8 mm² de área ativa. Esses eletrodos possuem um baixo custo de produção/compra. O substrato de fibra de FR4 é utilizado por possuir um baixo custo de fabricação e ser o material normalmente empregado em placas de circuitos impressos. O FR4 é um material composto de fibra de vidro e resina epóxi, sendo resistente e retardante a chamas. Possui baixa absorção de água (<0,1% da RH), é

um isolante (constante dielétrica de 4,70) com boa resistência mecânica (módulo de Young de 24 GPa). Segundo análises termogravimétricas (TGA) o FR4 não possui perda de massa considerável, devido à degradação ou decomposição, na faixa de temperaturas entre 20° e 140 °C, podendo ser utilizado em uma gama de aplicações [76].

A Fig. 15 mostra uma foto do eletrodo interdigitado e uma representação esquemática da área ativa com as suas respectivas dimensões.

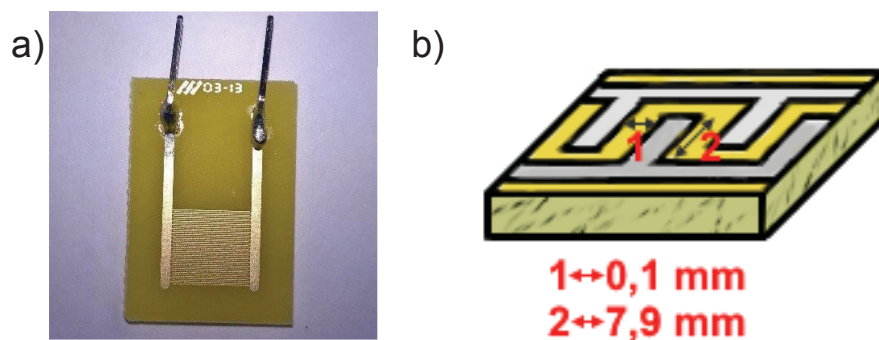


Figura 15 – (a) Foto de um eletrodo interdigitado de ENIG em substrato de FR4; (b) ilustração de parte do eletrodo com suas respectivas dimensões, adaptada de [77].

3.1.2 Óxido de grafeno reduzido

Grafeno possui uma estrutura planar com átomos de carbono, em hibridização sp^2 , dispostos ordenadamente em uma rede cristalina tipo favo de abelha. Possui propriedades eletrônicas únicas, como uma alta mobilidade eletrônica intrínseca, alta condutividade térmica, área superficial específica elevada, transmitância óptica elevada e um elevado módulo de Young. As propriedades do grafeno vêm sendo estudadas teórica e experimentalmente nas últimas décadas, e diferentes métodos de se sintetizar este material vem sendo utilizados. Atualmente, o grafeno pode ser produzido por exfoliação micromecânica do grafite altamente ordenado, crescimento epitaxial ou por deposição química de vapor (CVD). Esses métodos produzem estruturas com uma alta qualidade, entretanto altamente hidrofóbicas, limitando a aplicação de tais materiais. Tais rotas ainda trazem a desvantagem de permitirem produções em pequena quantidade e não tão viáveis economicamente. Uma alternativa que contorna tais problemas é a obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO) através da oxidação do grafite, que é um material barato. O rGO apresenta diversos defeitos na rede de grafeno original, possuindo

muitos grupos funcionais oxigenados, como epoxilas, hidroxilas, carboxilas e carbonilas ligados nas laterais das folhas de grafeno. Tais grupos polares dão um caráter hidrofílico ao grafeno oxidado e a possibilidade de formar coloides aquosos estáveis que facilitam a deposição e aumentam a aplicabilidade do material.

O óxido de grafeno reduzido utilizado neste trabalho foi sintetizado e caracterizado na África do Sul no *Centre of Excellence in Strong Materials University of the Witwatersrand, Johannesburg* pelo Dr. Messai A. Mamo.

Para a síntese, utilizou-se o método de Hummers melhorado [78] que consiste em utilizar uma solução ácida de H_2SO_4/H_3PO_4 na proporção de 9:1, a uma temperatura de aproximadamente $0\text{ }^\circ\text{C}$ (pois a reação será exotérmica), com 3 g de grafita em pó. Acrescenta-se lentamente 18 g de $KMnO_4$ que será o agente oxidante.

A reação esfolia as folhas da grafita e acrescenta diversos grupos funcionais oxigenados na sua estrutura, como hidroxilas (-OH), epoxilas (C-O-C), carboxilas e carbonilas (C=O).

Depois de 5 min a mistura é aquecida para uma temperatura constante de $50\text{ }^\circ\text{C}$ e agitada por 12 h. Após isso toda a mistura é colocada em 400 mL de água deionizada e colocada em banho ultrassônico por 30 min. A solução é então centrifugada (7500 rpm por 30 min), onde possíveis impurezas e grandes aglomerados decantarão, sendo descartados. O sólido obtido, em forma de pó, é lavado com água deionizada repetidas vezes. Ao final, o sólido é colocado para secar. As vantagens em se usar o método de Hummers melhorado consiste na exclusão da utilização de $NaNO_3$ e no aumento na proporção da mistura de H_2SO_4/H_3PO_4 , melhorando a oxidação dos materiais produzidos e não gerando gases tóxicos como sub-produto.

O óxido de grafeno é então reduzido usando uma rota primeiramente reportada por Fernandez-Merino et al [79]. Para isso, uma solução de óxido de grafeno é preparada em água deionizada em uma concentração de 0,1 mg/mL e o pH é ajustado com amônia à 25%. Então a solução é refluxada por 12 h a $95\text{ }^\circ\text{C}$ com 2 mmol de ácido ascórbico [55]. A solução é colocada para secar no forno e lavada diversas vezes em água deionizada. Esse método de redução do GO substitui a utilização de hidrazina, que é um reagente redutor forte, porém tóxico. A Fig. 16 mostra uma estrutura esquemática do óxido de grafeno reduzido.

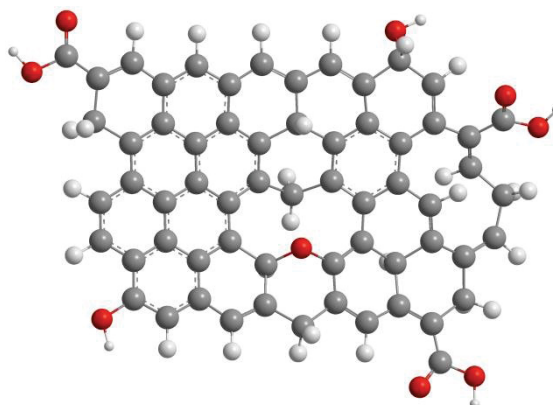


Figura 16 - Estrutura química esquemática de uma típica folha de óxido de grafeno reduzido. Esferas brancas representam os hidrogênios, vermelhas o oxigênio e cinzas o carbono.

O óxido de grafeno reduzido possui um número menor de defeitos na cadeia carbônica, mantendo parcialmente as propriedades eletrônicas do grafeno e a presença dos grupos funcionais que facilitam sua dispersão em água.

3.1.3 Sulfeto de índio

Sulfeto de índio é um importante material para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos devido à sua alta estabilidade e efeito fotocondutivo. Esse material, quando produzido, se comporta como um semicondutor tipo-n com gap direto, possuindo uma alta fotocondutividade, sendo não tóxico e podendo vir a ser um dos substitutos do sulfeto de cádmio em células solares.

As nanopartículas de sulfeto de índio utilizadas neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas pela MSc. Siziwe Gqoba do *Molecular Sciences Institute, School of Chemistry, University of Witwatersrand* na África do Sul. Tipicamente as nanoestruturas foram obtidas aquecendo-se rapidamente uma mistura de 10 mL de oleilamina¹, 5 mmol de cloreto de índio (III) e 5 mmol de enxofre em um balão de fundo chato a uma temperatura de 200 °C. Mantém-se esta

¹ Oleilamina - (C₁₈H₃₅NH₂) é uma molécula surfactante muito utilizada na síntese dos nanocristais que recobre parcialmente as partículas, aumentando a solubilidade em solventes apolares e estabilizando a solução.

temperatura por 10 min, para que a reação ocorra, para então se resfriar a solução até 80°C. Etanol é adicionado para flocular às partículas.

As partículas são então coletadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Lava-se diversas vezes para remover-se as impurezas. As partículas são secas a temperatura ambiente.

Esse método coloidal de síntese é uma rota que permite uma fácil manipulação dos parâmetros de reação quando comparado com métodos tradicionais de síntese que partem do bulk do material. Esse método permite retirar diferentes alíquotas do material em diferentes tempos de reação e com isso acompanhar as propriedades e morfologia desses materiais em cada estágio.

3.1.4 Seleneto de índio

Seleneto de índio, quando preparado, se comporta como um material semicondutor tipo-n de gap direto (cerca de 1,3 eV), que possui uma alta mobilidade de portadores de carga ($10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alta flexibilidade e estabilidade ambiental, não oxidando facilmente no meio ambiente. Atualmente muito utilizado em dispositivos eletrônicos como células solares e transistores de efeito de campo.

A síntese dos nanocristais de seleneto de índio e caracterização foi realizada pela MSc. Mildred Airo da *Molecular Sciences Institute, School of Chemistry, University of Witwatersrand* na África do Sul.

Utilizou-se uma mistura de 10 mL de oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$), 5 mmol de cloreto de índio (III) e 5 mmol de selênio em atmosfera inerte. A reação ocorre a uma temperatura constante de 200 °C por 8 min. Alíquotas são extraídas e resfriadas para 80 °C. As partículas são coletadas via centrifugação a 4000 rpm por 10 min e são lavadas diversas vezes e deixadas para secar durante a noite. Da mesma forma que o sulfeto de índio, essa rota de síntese possibilita a retirada de alíquotas em diferentes tempos de reação que permitem um estudo detalhado desse material para cada tempo.

3.1.5 Camada ativa

Dos materiais utilizados como camada ativa, o $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e o In_2Se_3 foram sintetizados utilizando uma rota coloidal, utilizando precursores, conforme

mencionado na seção 3.1.3 e 3.1.4 Para a fabricação de sensores o controle da morfologia, área superficial e tamanho das nanopartículas é crucial, por estar relacionada a parâmetros operacionais como a sensibilidade e a seletividade, a rota coloidal apresenta algumas vantagens. Durante a reação dos precursores que gerarão as nanopartículas é possível retirar alíquotas em diferentes tempos de reação e a variação do tempo de reação muda o tamanho, geometria, fase e propriedades físico-químicas das nanopartículas.

Ambas as nanopartículas utilizadas neste trabalho ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e In_2Se_3) possuem um tempo de reação superior a 120 min e possuem forma hexagonal com tamanho médio de partícula de 200 nm e 100 nm, respectivamente. A Fig. 17 mostra imagens de microscopia de transmissão, (feitas na *University of Witwatersrand*) na África do Sul, onde é possível observar a estrutura hexagonal das nanopartículas. As nanoplacas hexagonais apresentaram evidências de aglomeração e empilhamento.

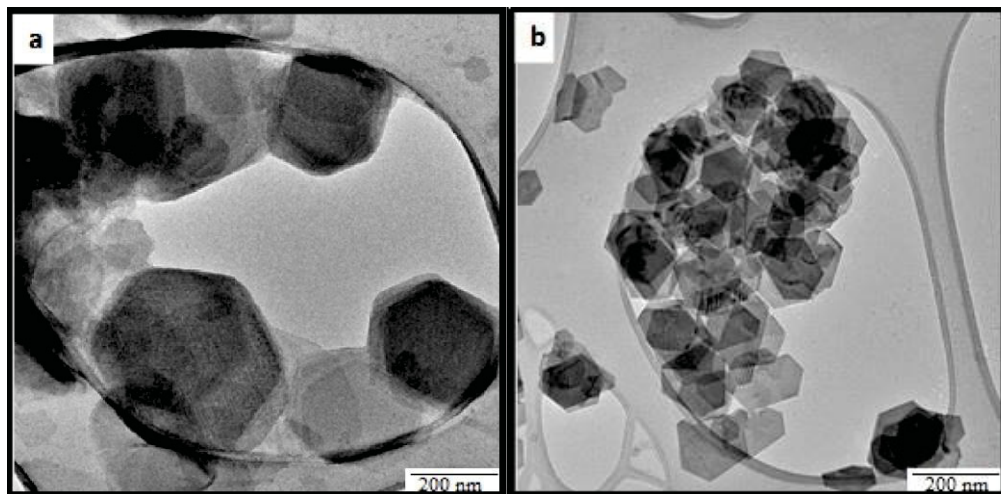


Figura 17 – Imagens de microscopia de transmissão para (a) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e; (b) In_2Se_3 .

Estudos recentes tem mostrado as vantagens na aplicação de sulfetos e selenetos metálicos em sensores químicos em comparação com os óxidos metálicos amplamente utilizados. Essas vantagens vem do fato de que esses materiais possuem um *band-gap* menor em comparação aos óxidos metálicos, o que acarreta em uma melhora no consumo de energia, pois a energia de ativação da superfície do material para que as interações analito/camada ativa ocorram será menor (cerca de 0,5 eV para ambos os materiais) para, podendo ocorrer em temperatura ambiente.

O terceiro material utilizado na camada ativa dos sensores foi o óxido de grafeno reduzido (rGO) que possui uma banda, devido a defeitos na rede, bem pronunciada, conforme mostrado na Fig. 18. Esse pico é esperado pois o método de redução utilizando ácido ascórbico é fraco, quando comparado com métodos mais nocivos, usando agentes redutores fortes, como a hidrazina. O rGO utilizado neste trabalho apresentou grupos epoxila, carbonila e carboxila em menor número, quando comparado com o óxido de grafeno. Além da redução dos defeitos, a redução do material foi também comprovada através do espectro de absorção ultravioleta, que mostra um pico centrado em ~ 260 nm indicando que a conjugação da cadeia principal do grafeno foi restaurada [80].

Os defeitos presentes na rede estrutural do rGO que aparecem a diversos fatores, como a presença de grupos oxigenados ou *stone-walls*, aumentam a solubilidade do material em solventes polares, como a água. Além disso, esses grupos serão sítios ativos no sensor, por possuem um momento dipolar diferente de zero.

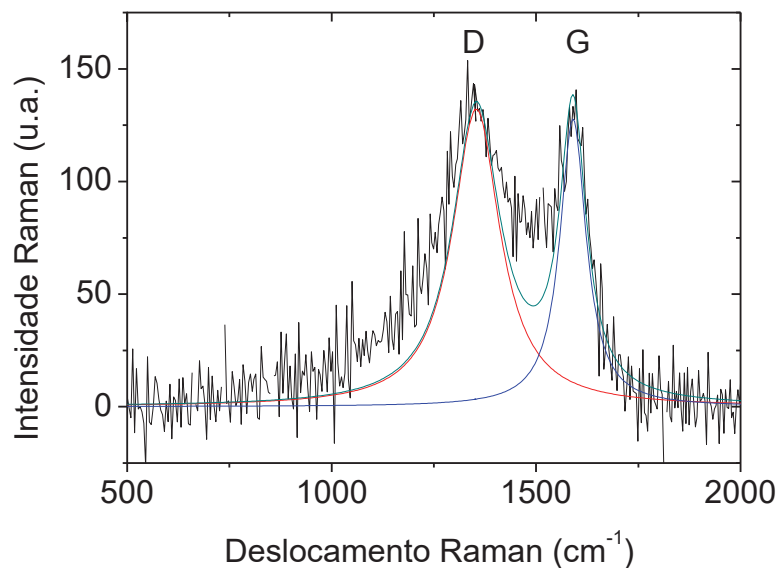


Figura 18 – Espectro Raman para o óxido de grafeno reduzido mostrando os picos referentes à banda D e G.

As folhas de óxido de grafeno reduzido utilizadas neste trabalho possuem um tamanho médio de $2 \mu\text{m}$. A Fig. 19 mostra parte de uma folha de grafeno.

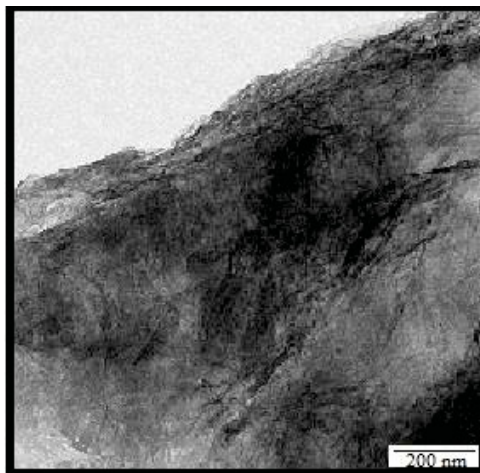


Figura 19 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do rGO.

3.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS ORGÂNICOS

3.2.1 Metanol

O metanol, possui a fórmula química CH_3OH , massa molar de 32,04 g/mol, solúvel em água em temperatura ambiente, densidade de $0,782 \text{ g/cm}^3$, pressão de vapor de 128 hPa à 20° C e ponto de ebulição de $65,4^\circ \text{ C}$ [81]. A Fig. 20 mostra a estrutura química da molécula de metanol.

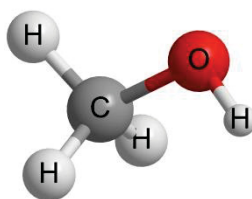


Figura 20 - Estrutura química esquemática de uma molécula de metanol

O metanol P.A. utilizado neste trabalho foi adquirido da Sigma-Aldrich (Número CAS: 67-56-1).

3.2.2 Metanal (formaldeído)

O metanal, também conhecido como formaldeído é um composto orgânico com fórmula química CH_2O . Possui massa molecular de 30,03 g/mol, densidade de 1,09

g/cm^3 , pressão de vapor de 69,3 hPa à 20 °C e temperatura de ebulição de 97 °C [79]. A Fig. 21 mostra a estrutura química da molécula de formaldeído.

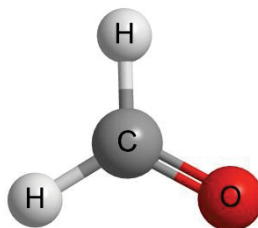


Figura 21 - Estrutura química esquemática de uma molécula de formaldeído

O formaldeído P.A. utilizado neste trabalho foi adquirido da Sigma Aldrich (Número CAS: 50-00-0), em solução aquosa, numa proporção de 37% (v/v).

3.2.3 Ácido metanoico (ácido fórmico)

Ácido metanoico, ou ácido fórmico, possui fórmula química HCOOH , massa molar de 46,03 g/mol e densidade de 1,22 g/cm^3 [56]. É o ácido carboxílico de cadeia mais simples, incolor e de cheiro irritante, é solúvel à temperatura ambiente, possui pressão de vapor de 42 hPa à 20° C e temperatura de ebulição de 101 °C [56]. A Fig. 22 mostra a estrutura química da molécula de ácido fórmico.

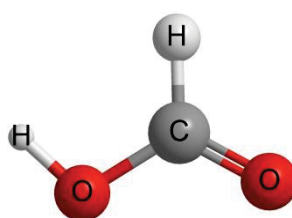


Figura 22 - Estrutura química esquemática de uma molécula de ácido fórmico

O ácido fórmico P.A. utilizado neste trabalho foi adquirido da Sigma Aldrich (Número CAS: 64-18-6).

3.3 PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

3.3.1 Limpeza dos eletrodos

Para a preparação dos sensores químicos os eletrodos interdigitados foram sequencialmente limpos com acetona, água deionizada e álcool isopropílico por ultrassonificação (banho ultrassônico de 135 W) por 20 min cada etapa. Em sequência, eles foram secados a 100 °C por 30 min e então colocados em uma câmara de UV ozônio (Novascan; luz ultravioleta intensa de 185 nm e 254 nm) por 30 min para remover e eliminar algum composto orgânico remanescente.

3.3.2 Deposição das dispersões

As dispersões de óxido de grafeno reduzido foram preparadas em uma concentração de 10 mg/mL de álcool isopropílico. Não foi observada a presença de precipitados de nanopartículas, na solução, no momento da deposição. Devido ao caráter hidrofóbico, as nanopartículas de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and In_2Se_3 foram preparadas adicionando as nanopartículas em tolueno numa concentração de 10 mg/mL. Todas as dispersões foram colocadas em banho ultrassônico em temperatura ambiente por 30 minutos antes de serem depositadas nas áreas ativas de cada eletrodo interdigitado. A Fig. 23 mostra uma foto das dispersões das nanopartículas nos seus respectivos solventes.



Figura 23 - Foto das dispersões de seleneto de índio, sulfeto de índio e óxido de grafeno, da esquerda para a direita, respectivamente.

Os sensores foram preparados pingando lentamente 20 μL das dispersões de rGO, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, In_2Se_3 , em cima da área ativa dos eletrodos interdigitados. Após a deposição, os sensores foram mantidos por 30 min a 130 °C para a evaporação completa dos solventes. As espessuras dos filmes foram medidas usando um perfilômetro (Bruker Dektak XT), com ponta de 2 μm de raio.

3.3.3 Aparato experimental

O conjunto de três sensores químicos constituído de diferentes camadas ativas ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; In_2Se_3 e rGO) foi colocado em uma rolha coberta por alumínio que foi colocada em um balão Kitasato (vidro borossilicato; 1000 mL) revestido de alumínio, conforme esquematizado na Fig. 24.

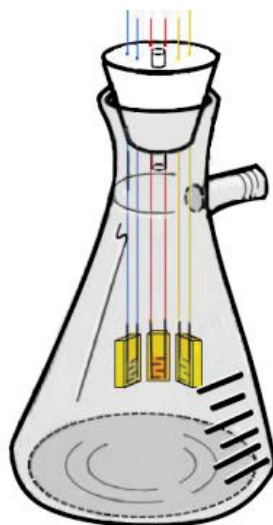


Figura 24 – Ilustração do kitasato, com os sensores dentro, usado para a realização das medidas.

Todas as medidas foram feitas no escuro com a câmara totalmente selada e aterrada, diminuindo o ruído eletrônico e interferências elétricas externas. Todos os cabos e conexões foram blindados de captação capacitiva de radiação elétrica e foi utilizado um único aterramento para todo o sistema. Antes de se iniciar a medida, o kitasato com os sensores dentro passaram por uma purga de 15 min sob um fluxo de nitrogênio seco. Após isso uma das aberturas é selada com uma tampa e a outra com uma seringa contendo o analito pré-vaporizado. Os dispositivos ficam por 1 h nesse ambiente antes de começar as medidas. Esse tempo de carregamento foi determinado em medidas preliminares, sendo necessário para estabilizar a atmosfera dentro da câmara e evitar flutuações na impedância inicial do sensor que pode ser crucial para prevenir uma falsa resposta positiva ou negativa em medidas em baixa concentração.

Depois de atingir o equilíbrio com o ambiente de referência a captura e liberação de moléculas torna-se um processo de equilíbrio estocástico. A fim de realizar medidas a baixas concentrações de analito, nós procedemos como

reportado em um guia por Boyle [82]. O analito em fase líquida foi pingado em um balão de fundo chato e pré-vaporizado. Então o analito em fase gasosa foi extraído com uma seringa graduada e injetada no kitasato com os sensores dentro, resultando em concentrações entre 5 ppm e 25 ppm (determinado de acordo com o apêndice A).

Para medidas em concentrações médias e altas, os analitos, em fase líquida, foram pingados diretamente por uma das entradas da câmara que é aberta apenas por tempo suficiente para a inserção do analito. Os dados foram monitorados apenas após a completa evaporação dos voláteis e atingida a estabilização do sinal da impedância de cada dispositivo.

As medidas de impedância foram feitas utilizando um medidor LCR (Agilent 4284A). Diferentes frequências e tensões de entrada foram analisadas para achar uma condição com a maior razão sinal-ruído para cada dispositivo. Para a determinação dos tempos de resposta e recuperação, cada sensor foi colocado em uma tampa rotativa, como mostrado na Fig. 25, onde é possível trocar cada dispositivo rapidamente da exposição de referência (atmosfera de nitrogênio seco de uma caixa de luvas) para a atmosfera contendo o analito e vice-versa.

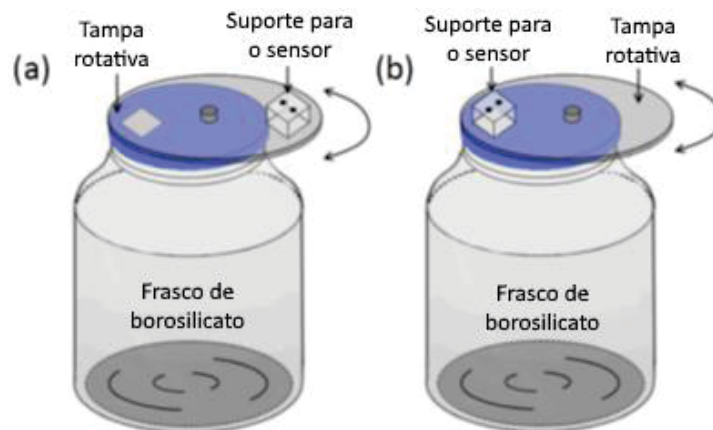


Figura 25 - Câmara de borossilicato de 3200 mL com o sensor dentro de um compartimento de uma tampa giratória, usada nas medidas em que o (a) sensor está exposto ao ambiente fora da câmara e que (b) o sensor está exposto ao analito (há uma abertura no topo da tampa do frasco que se alinha ao compartimento do sensor).

Nessas medidas é possível analisar se a interação entre a camada ativa e o analito é fraca onde o sinal retorna ao valor inicial de impedância ou se é forte no qual o sinal não retorna para o valor inicial sem um tratamento posterior.

Em todos os dispositivos que não recuperaram o valor inicial da linha de base, um processo de foto-desorção foi realizado utilizando uma luz UV (comprimento de onda de 365 nm, potência de 8 W) por 40 min, pois a não recuperação indica uma ligação forte e retenção de uma fração do VOC adsorvido que permanece no filme. As medidas de misturas binárias foram realizadas na região de baixa concentração (de ~5 ppm até ~25 ppm para todos os analitos), onde a resposta é quase linear e dependente da concentração dos analitos. Nessa região a hipótese de que as respostas de cada analito são independentes é válida, não havendo sensibilidade-cruzada.

Depois de se medir a linha de base do conjunto de sensores, ambos analitos pré-vaporizados em seringas diferentes são injetados simultaneamente nos frascos e o sinal é monitorado até a saturação. As concentrações relativas analisadas ($[A]_r = 1 - [B]_r$) foram de 100%, 75%, 50%, 25% e 0%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados, divididos em duas partes distintas.

Na primeira parte (desenvolvimento teórico) serão discutidas as limitações da análise tristimulus para a determinação de um analito ou para uma mistura binária, e a proposta e desenvolvimento de outro método de análise. A fim de demonstrar a robustez desse método proposto (denominado de análise tristimulus generalizada), ele será aplicado em dados experimentais retirados da literatura.

A segunda parte tratará do desenvolvimento dos sensores químicos nanoestruturados, onde serão mostrados os resultados referentes ao conjunto de sensores químicos desenvolvidos. Por último, será utilizado o método desenvolvido na primeira parte do trabalho, a fim de se analisar misturas binárias dos analitos já citados, assim como a determinação de suas concentrações relativas.

4.1 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

4.1.1 Limitações da análise tristimulus

Na literatura, há casos em que a resposta dos sensores é negativa devido a diferentes interações entre o analito e a camada ativa [83-86]. Conforme mostrado na tabela 1, na seção 2.2 desta tese, materiais semicondutores do tipo-n podem sofrer uma diminuição na condutividade elétrica quando expostos a vapores oxidantes, assim como materiais semicondutores do tipo-p podem sofrer uma diminuição quando expostos a vapores redutores acarretando em uma variação relativa da condutividade negativa.

A fim de analisar o comportamento das coordenadas Tristimulus (coordenadas em que o vetor resposta intercepta o plano unitário) para misturas binárias (com dois analitos simultaneamente) na presença de um dispositivo que apresente respostas negativas, foi imaginado um conjunto de três sensores hipotéticos que respondem linearmente com a concentração relativa de dois analitos distintos A e B. Assumiu-se que o sistema possui apenas dois analitos, de forma que $[A]_r + [B]_r = 1$.

Todas as respostas dos sensores hipotéticos serão fixas, com valores predeterminados, e apenas a sensibilidade γ^B do terceiro sensor para o analito B será variável. As respostas hipotéticas serão:

$$\begin{aligned} R_1^A &= 0,50[A]_r, & R_2^A &= 0,01[A]_r, & R_3^A &= 0,07[A]_r \\ R_1^B &= 0,15[B]_r, & R_2^B &= 0,30[B]_r, & R_3^B &= \gamma^B[B]_r \end{aligned} \quad (24)$$

O único critério para os valores de sensibilidade escolhidos foi de que as respostas seriam positivas e diferentes entre sensores e entre analito, pois essa condição é observada experimentalmente. A variação das coordenadas tristimulus em função de γ^B está descrita na Fig. 25.

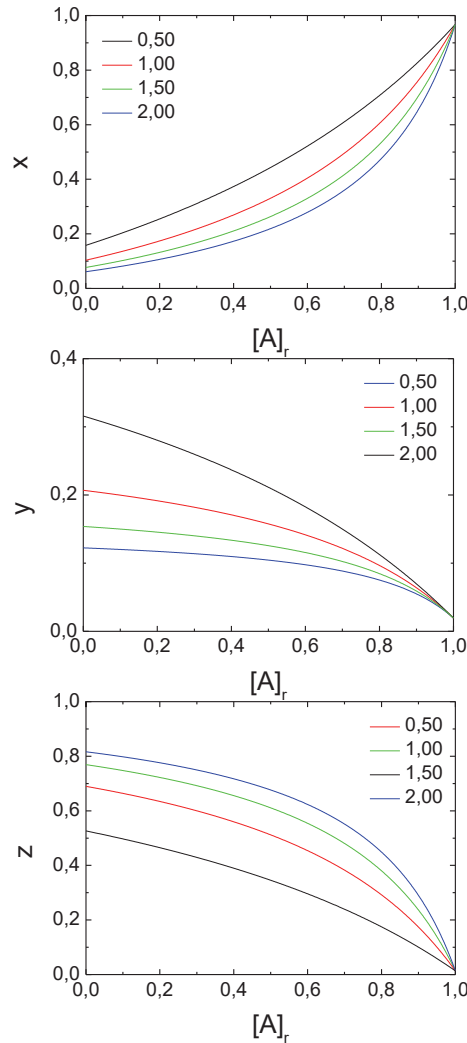


Fig. 25. Coordenadas tristimulus (projeção do plano unitário) dos vetores resposta hipotéticos como uma função de $[A]_r$ para diferentes valores de γ^B positivos.

Neste caso todas as três coordenadas tristimulus (x , y e z) estão confinadas no intervalo entre 0 e 1, conforme esperado, para todo o intervalo de concentrações relativas, possuindo todos os valores bem determinados. Mesmo ao variar o valor de γ^B (valores positivos), ainda é possível distinguir as coordenadas do analito A e do analito B, assim como os valores intermediários da mistura binária de ambos, mostrando que a análise Tristimulus pode ser utilizada para esse fim.

Ao se mapear as coordenadas Tristimulus para o caso onde γ^B pode assumir valores negativos (mostrado na Fig. 26), nota-se que para determinadas concentrações relativas do analito A coordenadas x , y e z podem assumir valores altos (muito maiores que 1) e até valores negativos, apresentando duas divergências para cada valor de γ^B negativo, contrário ao caso plotado na Fig. 25.

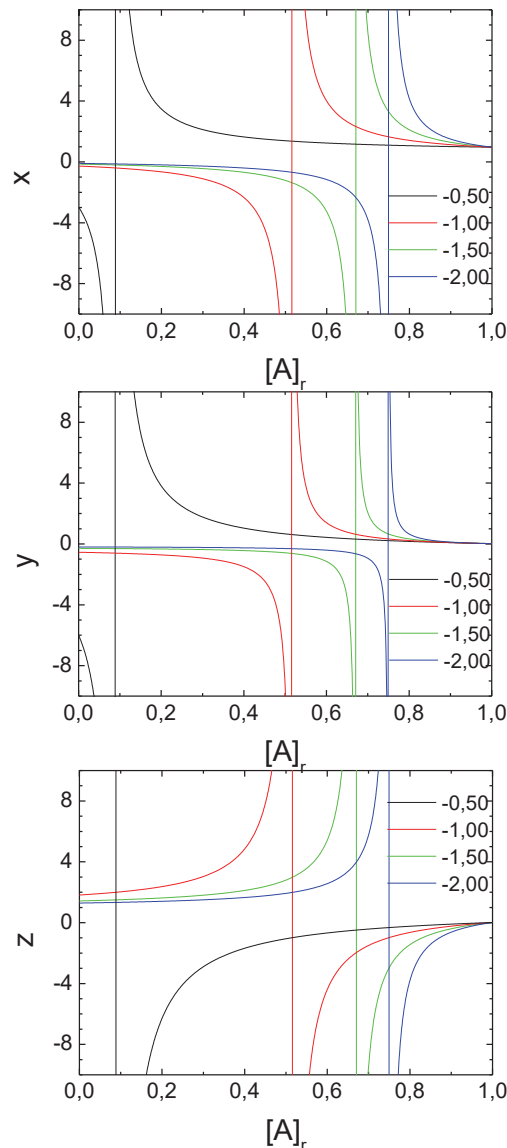


Figura 26 - Coordenadas tristimulus (projeção do plano unitário) dos vetores resposta hipotéticos como uma função de $[A]_r$ para diferentes valores de γ^B negativos.

Essas indeterminações podem ser entendidas matematicamente para um analito, observando a Eq. 15, pois se a soma das sensibilidades dos três dispositivos tender a zero ($(\alpha + \beta + \gamma) \rightarrow 0$) então a resposta tenderá ao infinito ($R_i \rightarrow \infty$) ou para misturas binárias, ao analisar a Eq. 19, onde se $\eta \rightarrow 0$ então $R_i \rightarrow \infty$. Geometricamente esse fato pode ser facilmente visualizado, pois ao se considerar uma ou mais respostas negativas, o vetor resposta sairá do primeiro octante, conforme mostrado na Fig. 27, interceptando o plano unitário em outro quadrante, em valores maiores que 1 ou menores que 0. O caso onde às coordenadas do ponto são indeterminadas corresponde ao vetor resposta paralelo ao plano unitário (pode ser provado, em ambos os casos, fazendo o produto escalar entre o vetor \vec{r} com o vetor ortogonal ao plano unitário (\vec{u}) igualado a zero). Para tais casos, uma análise que acomode tanto os valores positivos ou negativos de sensibilidade é desejável.

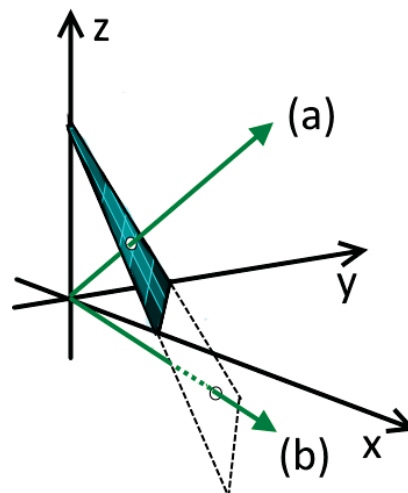


Figura 27 - Representação geométrica do vetor tristimulus construído com as respostas do conjunto de três sensores que cruza o plano unitário, projetado no plano xy. Exemplo do caso em que; (a) todas as respostas são positivas e; (b) uma das respostas é negativa (no caso, a resposta z).

Ou seja, a análise tristimulus possui uma limitação para o caso em que os dispositivos apresentam respostas negativas. Para determinadas combinações de sensores com respostas positivas e negativas pode acontecer das coordenadas de interseção do vetor resposta com o plano unitário não estarem compreendidos no intervalo entre 0 e 1, podendo haver valores muito maiores ou até indeterminações. Valores muito altos acarretam em perda de resolução dos gráficos e os dados podem ser mal interpretados, enquanto que indeterminações matemáticas mostram

que há determinadas concentrações relativas de analito que não podem ser discriminadas. Esse problema ocorre, pois essa análise foi baseada numa estratégia desenvolvida para descrever a percepção de cores pelo olho humano, o qual é constituído de fotossensores que não possuem respostas negativas.

4.1.2 Análise tristimulus generalizada

Uma possível solução para contornar o problema causado ao se ter sensores com respostas negativas, é utilizar o valor absoluto das sensibilidades. Para acomodar sensibilidades positivas e negativas, optou-se por desenvolver uma análise baseada na tristimulus.

Da mesma forma do que na abordagem anterior, foram supostos três sensores químicos que possuem uma resposta linear na presença do analito (estímulo externo) e resposta nula na ausência do mesmo.

As respostas dos três sensores podem ser utilizadas como as coordenadas x , y e z de um vetor denominado vetor resposta, de forma equivalente à análise Tristimulus. A diferença entre as análises ocorre, pois que ao invés de se analisar onde o vetor resposta intercepta o plano unitário, será analisado onde tal vetor intercepta uma casca esférica de raio unitário e centro na origem, descrita por $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = 1$. A Fig. 28 mostra geometricamente o vetor resposta interceptando a casca esférica.

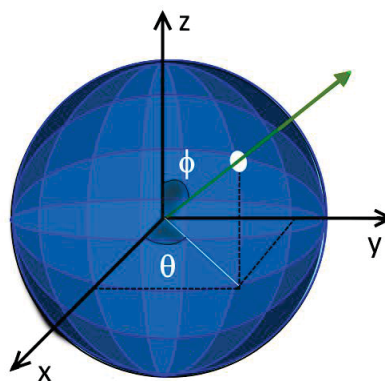


Figura 28 - Representação geométrica do vetor tristimulus interceptando uma casca esférica de centro na origem e raio unitário, a projeção do ponto no plano xy , e os dois ângulos que caracterizam a direção do vetor.

Substituindo as coordenadas do vetor resposta em sua forma paramétrica na equação da esfera:

$$t = \frac{1}{\sqrt{(R_1^2 + R_2^2 + R_3^2)}} \quad (25)$$

Que resultará nas coordenadas de intercessão do vetor na casca esférica, que serão dados por:

$$x = \frac{R_1}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2}}, y = \frac{R_2}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2}}, z = \frac{R_3}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2}} \quad (26)$$

Assim todos os vetores resposta ou seus prolongamentos, independentemente de possuírem sinais positivos ou negativos, interceptarão a esfera unitária, de forma que este ponto pode ser usado como uma assinatura correspondente a aquele analito.

De maneira semelhante à análise Tristímulus, é possível representar os pontos de intercessão em um gráfico tridimensional, mas ao se projetar as coordenadas pode acontecer de dois pontos estarem em diferentes hemisférios, separados apenas por um plano projetivo, de modo que ao se projetar, ambos situem-se na mesma região do gráfico, causando uma interpretação errada dos resultados.

Esta limitação e ambiguidade de interpretação podem ser contornadas, utilizando os ângulos φ e θ do vetor (ver Fig. 18) ao invés de suas coordenadas cartesianas. Desta maneira, as componentes do vetor podem assumir ambos os valores, positivos e negativos, preservando a informação, sem falsas interpretações de resultados. Os ângulos φ e θ , estão representados na Fig. 19 e são calculados como a Eq. 24.

$$\varphi = \cos^{-1} \frac{R_3}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2}} \text{ e } \theta = \tan^{-1} \frac{R_2}{R_1} \quad (27)$$

O ângulo θ é determinado usando a função atan2, que é uma função arco tangente com dois argumentos (R_1 e R_2). Esta função analisa a informação do sinal

de entrada e corrige os quadrantes do ângulo em um intervalo entre $[-\pi, \pi]$. Esta função está disponível em muitas linguagens de programação.

Nesta análise, que será denominada de tristímulus generalizada, onde os ângulos ϕ e θ , calculados usando a Eq. 27, estarão confinados no intervalo entre $0 \leq \phi < \pi$ e $-\pi \leq \theta < \pi$ e representarão sem ambiguidades, dois ou mais analitos distintos.

De forma análoga à análise tristímulus, pode-se considerar uma situação mais complexa envolvendo a mistura de dois analitos. Escreve-se o vetor resposta igual ao da Eq. 23 e analisa-se as coordenadas onde o vetor intercepta a casca esférica de raio unitário e centro na origem. As coordenadas do ponto serão dadas por:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\alpha^B + (\alpha^A - \alpha^B)[A]_r}{\zeta} \\ y &= \frac{\beta^B + (\beta^A - \beta^B)[A]_r}{\zeta} \\ z &= \frac{\gamma^B + (\gamma^A - \gamma^B)[A]_r}{\zeta} \end{aligned} \quad (28)$$

onde $\zeta = \sqrt{[\alpha^B + (\alpha^A - \alpha^B)[A]_r]^2 + [\beta^B + (\beta^A - \beta^B)[A]_r]^2 + [\gamma^B + (\gamma^A - \gamma^B)[A]_r]^2}$.

Como dito anteriormente, a representação gráfica da projeção do ponto pode levar a uma ambiguidade na interpretação dos dados, mas da Eq. 28 se pode tirar uma informação importante. Isolando o parâmetro ζ :

$$\zeta = \frac{\alpha^B + (\alpha^A - \alpha^B)[A]_r}{x} = \frac{\beta^B + (\beta^A - \beta^B)[A]_r}{y} = \frac{\gamma^B + (\gamma^A - \gamma^B)[A]_r}{z} \quad (29)$$

Mas, mais interessante para propostas práticas, pode-se combinar a Eq. 29 dois a dois e isolar a concentração relativa do analito A. Resultando em:

$$[A]_r = \frac{y\alpha^B - x\beta^B}{-y(\alpha^A - \alpha^B) + x(\beta^A - \beta^B)} = \frac{z\beta^B - y\gamma^B}{-z(\beta^A - \beta^B) + y(\gamma^A - \gamma^B)} = \frac{x\gamma^B - z\gamma^B}{-y(\gamma^A - \gamma^B) + x(\alpha^A - \alpha^B)} \quad (30)$$

Substituindo as coordenadas x , y e z pelo conjunto de Eq. 26, a Eq. 30 pode ser alternativamente expressas como função das respostas do sensor, dada por:

$$[A]_r = \frac{R_2\alpha^B - R_1\beta^B}{-R_2(\alpha^A - \alpha^B) + R_1(\beta^A - \beta^B)} = \frac{R_3\beta^B - R_2\gamma^B}{-R_3(\beta^A - \beta^B) + R_2(\gamma^A - \gamma^B)} = \frac{R_1\gamma^B - R_3\gamma^B}{-R_2(\gamma^A - \gamma^B) + R_1(\alpha^A - \alpha^B)} \quad (31)$$

O conjunto de Eqs. 31 permite a quantificação da concentração relativa do analito A em uma mistura binária, sabendo-se as sensibilidades dos sensores para cada um dos analitos independentemente e fazendo-se uma medida direta da mistura em questão, R_i .

Determinando a concentração relativa do analito A, é possível determinar a concentração relativa de B, sabendo que o sistema possui apenas os dois analitos ($[A]_r + [B]_r = 1$).

A análise gráfica para misturas binárias pode ser realizada utilizando os ângulos ϕ e θ , descritos anteriormente pelas Eqs. 27, substituindo as respostas pelas respostas para misturas (foi considerado um modelo aditivo, onde a resposta para a mistura é a soma ponderada da resposta do dispositivo para cada analito puro). Supondo novamente o mesmo conjunto de sensores hipotéticos (Eq. 19), utilizando essa nova ferramenta de análise, é possível mapear os ângulos ϕ e θ para diferentes valores positivos e negativos de γ^B , como mostrado na Fig. 29. Esta análise foi desenvolvida durante o período de doutorado e será chamada de Análise Tristimulus Generalizada (*Generalized Tristimulus Analysis - GTA*).

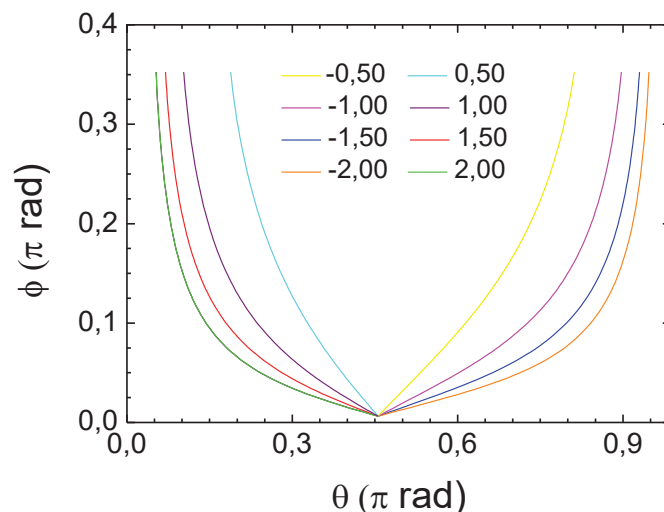


Figura 29 - Coordenadas ϕ e θ , para diferentes valores positivos e negativos de γ^B (sensores hipotéticos), para uma mistura binária, onde as linhas são variações da concentração relativa de A de 0% até 100%.

Usando a GTA, é possível analisar misturas binárias de analitos para conjuntos de sensores com respostas negativas ou positivas, sem perda de

informação. A GTA, diferentemente da Análise Tristimulus, pode ser representada completamente, em um gráfico único, sem indeterminações matemáticas.

4.1.3 Robustez

Com o intuito de demonstrar a robustez da análise desenvolvida, dados experimentais foram extraídos da literatura [87], onde os respectivos autores mediram diferentes misturas binárias de vapores orgânicos com um conjunto de sensores SAW. Os sensores foram feitos com três polímeros diferentes (PIB, PECH e OV275), onde primeiramente mediu-se a sensibilidade de cada sensor para diversos solventes separadamente, conforme mostrado na tabela 2. Todas as respostas apresentadas são lineares com a concentração e nulas na ausência do analito, atendendo os requisitos para utilização da GTA.

Tabela 2 - Sensitividades para PIB, PECH e OV275 para diferentes VOCs.

Sensibilidade Hz/(mg/m³)	PECH	PIB	OV275
Benzeno	3,40	3,28	2,05
Diclorometano	1,72	0,95	1,86
1-1-1 tricloroetano	1,29	1,79	0,721
Percloroetileno	3,14	10,5	1,41
Acetona	3,60	0,977	3,47
2-propanol	2,84	1,27	3,44
n-butanol	11,9	5,10	12,1

Em sequência, foram medidas as misturas binárias de 1-1-1 tricloroetano e acetona, onde se variou a concentração relativa desses analitos. Os dados experimentais da medida direta da mistura são mostrados na tabela 3.

Utilizando as Eqs. 26 e os dados fornecidos pelas duas tabelas, foi possível obter as concentrações relativas previstas pela equação (concentração relativa experimental), a fim de comparar com a quantidade real de analito na câmara (concentração relativa esperada, obtida teoricamente pelo modelo aditivo), conforme mostrado na Fig. 30 (a).

Tabela 3 - Respostas dos sensores feitos de PECH, PIB e OV275 para diferentes concentrações relativas de uma mistura binária de 1-1-1 tricloroetano e acetona

Componente 1	Componente 2	PECH	PIB	OV275
1-1-1 tricloroetano	Acetona			
27,46	72,54	387	174	347
42,40	57,6	257	142	224
86,53	13,47	194	214	109
66,81	31,19	830	651	649
86,88	13,12	964	1077	612

O deslocamento dos ângulos do vetor resposta com a mudança na concentração relativa de um dos VOCs é mostrado na Fig. 30 (b).

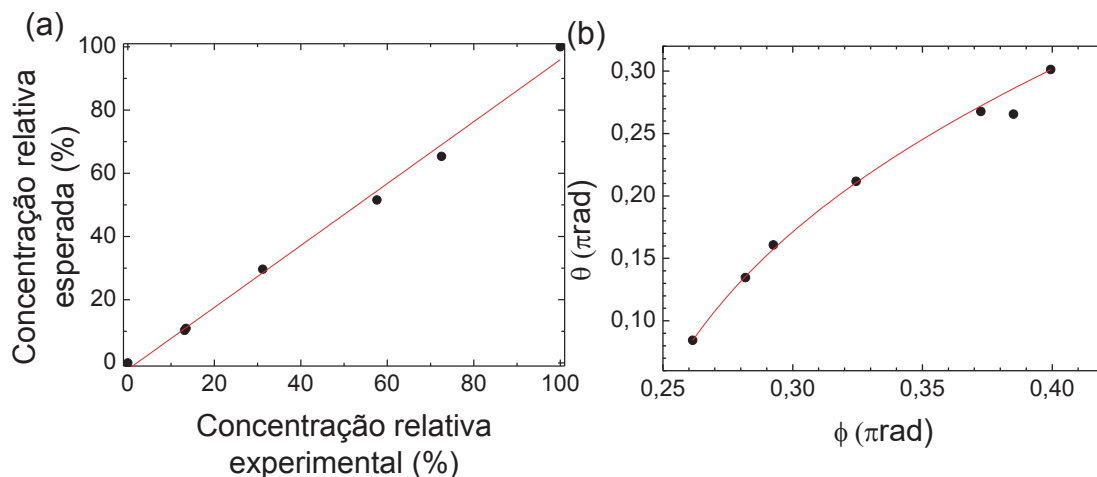


Figura 30 - (a) Correlação entre a concentração relativa esperada (real) e o valor experimental (calculado pelas Eqs. 26) e; (b) Coordenadas θ vs. ϕ , onde os pontos são dados experimentais extraídos de Ref. [15] para diferentes concentrações da mistura de 1-1-1 tricloroetano e acetona. As linhas vermelhas são; (a) o ajuste linear e; (b) a utilização do modelo aditivo.

Como segundo exemplo, tem-se a mistura binária de percloroetileno e benzeno, cujas sensibilidades estão na tabela 4, para os sensores baseados em PECH, PIB e OV275.

A eq. 26 foi utilizada para prever a concentração relativa de misturas em solventes orgânicos, usando apenas a sensibilidade dos sensores SAW e os dados da medida direta da mistura [15]. Observa-se que há uma boa correlação entre o método utilizado e os dados experimentais, pois, de acordo com o ajuste linear realizado nas Fig. 29 (a) e Fig. 30 (a), o coeficiente angular das retas é de 0,98 e 1,00 e R^2 (coeficiente de correlação) de 0,99, 0,98 e 0,99 respectivamente.

Tabela 4 - Respostas dos sensores feitos de PECH, PIB e OV275 para diferentes concentrações relativas de uma mistura binária de percloroetileno e benzeno.

Componente 1	Componente 2	PECH	PIB	OV275
percloroetileno	Benzeno			
23,80	76,2	309	510	148
20,60	79,4	463	703	235
17,39	82,61	571	801	300
58,32	41,68	208	515	95
59,07	40,93	430	1023	193
59,27	40,73	1295	3057	599
57,08	42,92	1852	4271	871

De forma similar, se pode representar os ângulos e plotar a concentração relativa esperada e a calculada utilizando o conjunto de Eqs. 26, e representar graficamente a mudança do vetor resposta, conforme mostra a Fig. 31 (a) e (b).

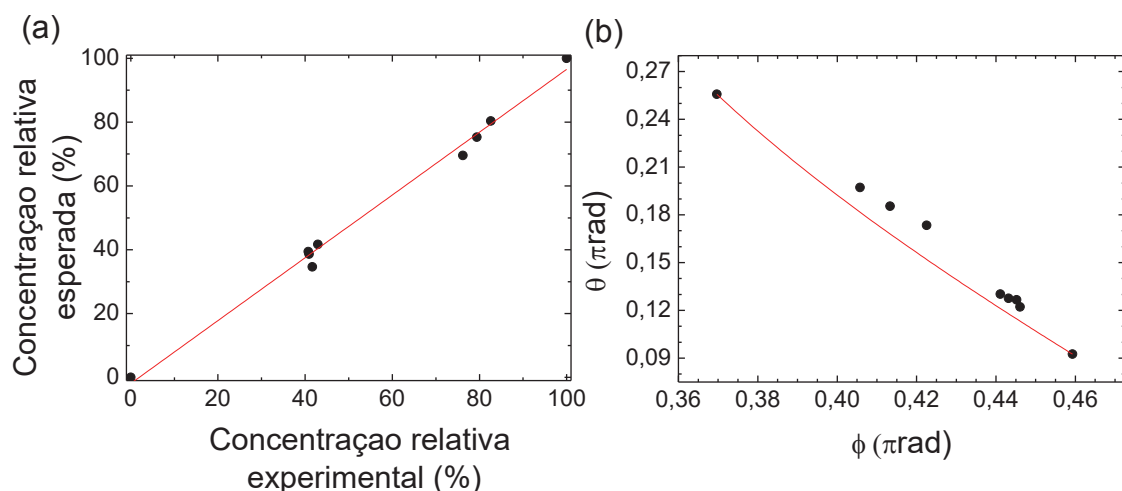


Figura 31 - (a) Correlação entre a concentração relativa esperada (real) e o valor experimental (calculado pelas Eqs. 26) e; (b) Coordenadas θ vs. ϕ , onde os pontos são dados experimentais extraídos da literatura para diferentes concentrações da mistura de percloroetileno e benzeno. As linhas vermelhas são; (a) o ajuste linear e; (b) a utilização do modelo aditivo.

Mostrando que estas equações podem ser usadas para determinar a concentração relativa em misturas binárias com precisão, se a resposta para misturas for a soma ponderada de cada resposta individual. A suposição de que a resposta da mistura é a soma ponderada da resposta para os analitos individuais (modelo aditivo) é suportada para misturas bem diluídas, onde um analito não

interfere na resposta do outro e não há a formação de complexos entre os próprios analitos constituintes do sistema.

4.2 DESENVOLVIMENTO DE SENSORES NANOESTRUTURADOS

Serão analisados os resultados referentes à escolha da tensão e frequência de operação, sensibilidades para o metanol, formalina (formaldeído em água em uma proporção de 37% v/v), ácido fórmico e vapor de água. Com os resultados para o vapor de água será realizada uma correção, para se estimar a resposta para o formaldeído puro. Por fim será utilizada a análise tristímulus generalizada para misturas binárias de metanol/formalina, formalina/ácido fórmico e metanol/ácido fórmico.

4.2.1 Escolha dos parâmetros de operação

Após o processo de limpeza dos eletrodos, realizaram-se medidas de condutância dos eletrodos limpos, antes de depositar os filmes nanoestruturados. A condutância média dos dispositivos, antes da deposição dos filmes, foi de $(3,5 \pm 0,4)$ nS, conforme mostrado na Fig. 32.

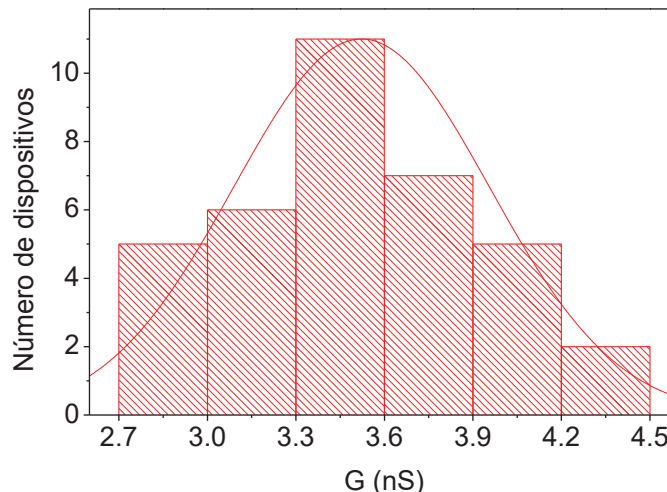


Figura 32 – Gráfico representando a condutância para um total de 36 dispositivos limpos (sem a camada ativa).

Todos os eletrodos interdigitados, antes de serem usados como sensores, passaram pela medida da condutância, de forma que aqueles em que o valor de

condutância estava fora do valor médio (3,5 nS) considerando o desvio-padrão (0,4 nS) não foram usados. Os eletrodos para os quais a condutância gerou resultado muito elevado (~ 1 MS), não foram utilizados, pois apresentavam curto-circuito e aqueles com condutância menor que o especificado não foram utilizados (~ 1 pS), pois estavam com a parte metálica corrompida ou danificada, impedindo a passagem normal da corrente elétrica.

As espessuras médias dos filmes da camada ativa foram realizadas utilizando um perfilômetro Dektak Bruker XT com ponta de $2 \mu\text{m}$, para rGO, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e In_2Se_3 foram de 0,9, 1,2 e $1,6 \mu\text{m}$, respectivamente. Essas medidas de espessuras, são valores médios, obtidos de três medidas consecutivas em regiões distintas do filme. Como o método de deposição é simples (*drop casting*) e consiste apenas em pingar a solução com as nanopartículas sobre os eletrodos interdigitados, seguido de um tratamento térmico para evaporação dos solventes, então há variações de espessura entre dispositivos, afetando a reprodutibilidade dos dispositivos.

A concentração de 10 mg/mL depositada sobre os eletrodos interdigitados foi escolhida, pois os sensores confeccionados com essa concentração apresentaram uma maior sensibilidade, com relação aos sensores feitos com 5 mg/mL e 2,5, conforme mostrado na Fig. 33 para sensores expostos à formalina.

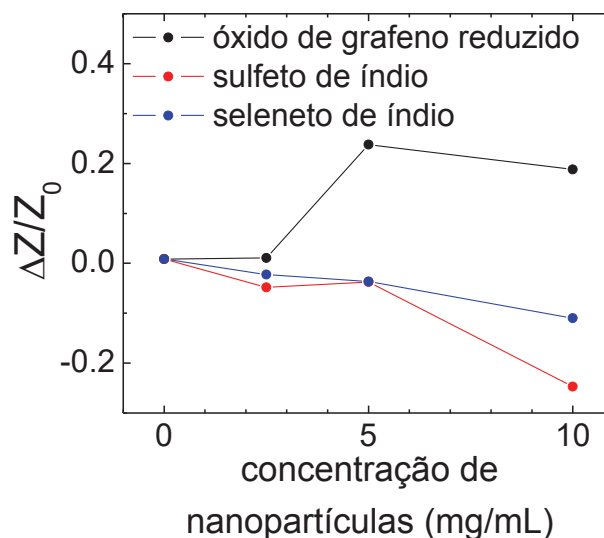


Figura 33 – Resposta em impedância dos sensores de óxido de grafeno reduzido, sulfeto de índio e seleneto de índio, expostos a 236 ppm de formalina para diferentes concentrações de nanopartículas na camada ativa.

Segundo Jiri Janata [88], a sensibilidade dos sensores químicos está

relacionada a diversos fatores, sendo um desses a quantidade de material na camada ativa. Em baixas concentrações, as nanoestruturas estão muito distantes uma das outras, apresentando uma alta impedância nos sensores ($\sim 1 \text{ M}\Omega$), razão sinal-ruído baixa ($< 1 \text{ dB}$) e conforme a concentração de nanoestruturas aumenta, há um momento em que há a formação de caminhos percolativos, os quais podem ser observados como nas medidas elétricas, como uma diminuição da impedância, aumento da razão sinal ruído (SNR) e aumento da sensibilidade [91]. Concentrações maiores que 10 mg/mL não foram utilizadas, pois todos os filmes apresentavam a formação de aglomerados de partículas nas bordas circulando a camada ativa (efeito anel de café) diminuindo a reprodutibilidade dos dispositivos.

Medidas de impedância de referência foram realizadas, utilizando o kitasato (Fig. 24) para em seguida, pingar o analito (750 ppm de formaldeído) em forma líquida e então esperar até a evaporação completa do analito e saturação do sinal (em torno de 30 min). A tensão de entrada foi variada (50 mV , 500 mV e 1000 mV), assim como a frequência de operação, para determinar as maiores razões sinal ruído. Os parâmetros operacionais foram escolhidos como um compromisso entre o sinal de resposta e a SNR, conforme mostrado na Fig. 36, onde $\Delta Z/Z_0$ é a variação relativa da impedância (sendo Z a impedância final, após a saturação do sinal na presença do analito e Z_0 é a impedância inicial do dispositivo na ausência do analito) que será denominada como a resposta do sensor.

Os sensores de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e In_2Se_3 mostraram uma alta resposta entre 1 kHz para todas as tensões aplicadas, entretanto, do ponto de vista da razão sinal-ruído, a melhor região de frequências está localizada em 10 kHz e 1000 mV devido ao alto sinal e baixa razão sinal-ruído, como pode ser visto na Fig. 36.

As amostras feitas com rGO mostraram a melhor resposta na região entre $0,1$ e 10 kHz com tensão de operação de 1000 mV e a razão sinal-ruído foi maior, quando comparada com os outros dispositivos, e quase que independente da frequência aplicada. Essa maior razão sinal-ruído era esperada, devido ao baixo nível de ruído que esses dispositivos apresentam. A SNR é proporcional à sensibilidade do sensor, sendo que melhorias na SNR podem aumentar a sensibilidade e diminuir os limites de detecção e quantificação dos dispositivos.

A tensão de operação e frequência escolhidas foram de 1000 mV e 10 kHz pois nessas regiões os valores de resposta e SNR são altos para todos os dispositivos simultaneamente. Esse quesito é importante, pois iremos trabalhar com

um conjunto de três dispositivos que deverão trabalhar com os mesmos parâmetros. Valores de SNR mais altos permitem um cálculo mais preciso das figuras de mérito.

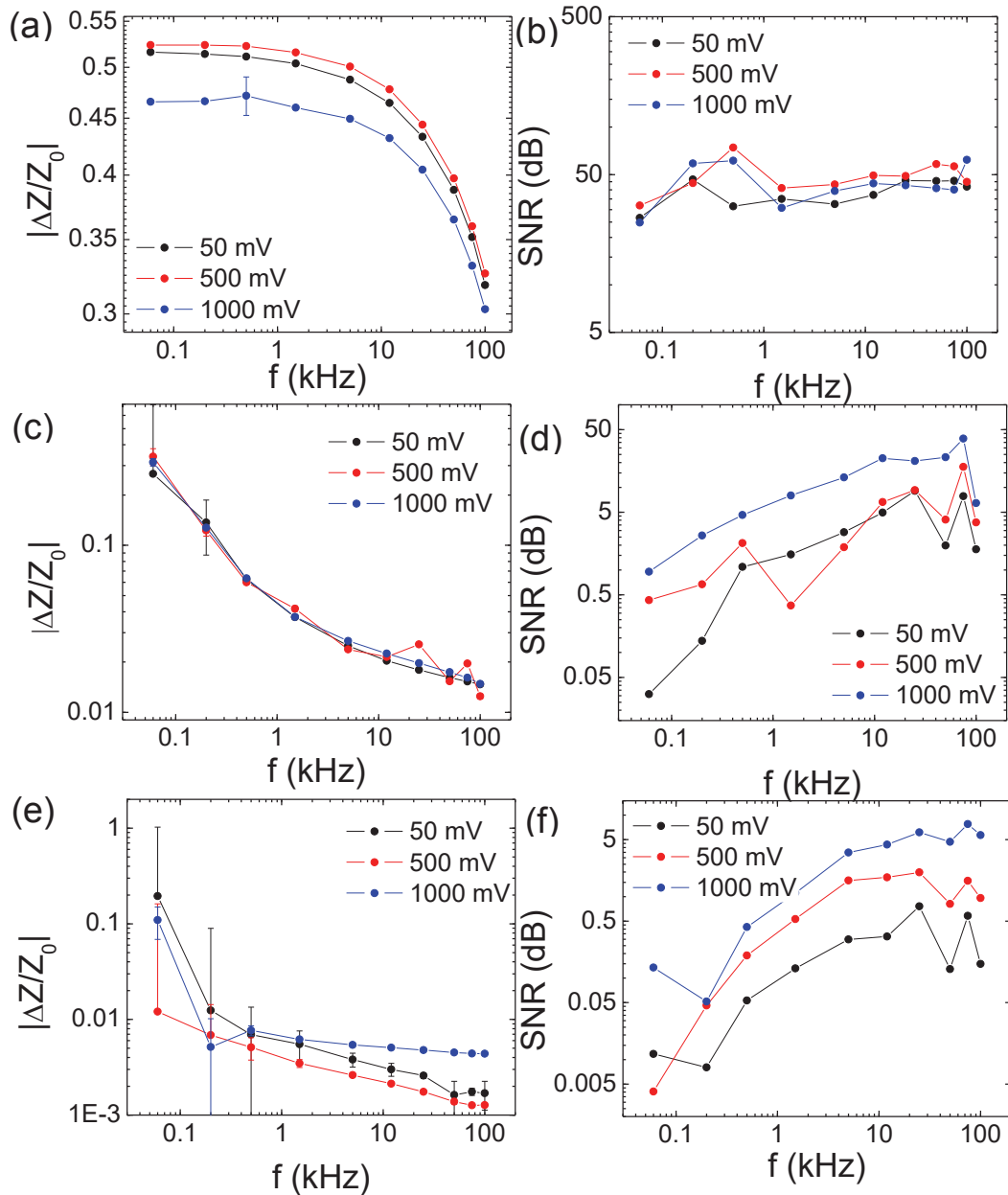


Figura 34 – Variação relativa da impedância versus frequência para os sensores de rGO, β - In_2S_3 e In_2Se_3 (a, c, e) e SNR versus frequência para os sensores de rGO, β - In_2S_3 e In_2Se_3 (b, d, f), respectivamente.

4.2.2 Medidas de impedância e baixa concentração

A fim de monitorar a confiabilidade e robustez dos dispositivos, os limites de detecção (LoD) e limites de quantificação (LoQ) foram calculados para todos os

dispositivos, a partir das respostas a baixa concentração, conforme a Fig. 35.

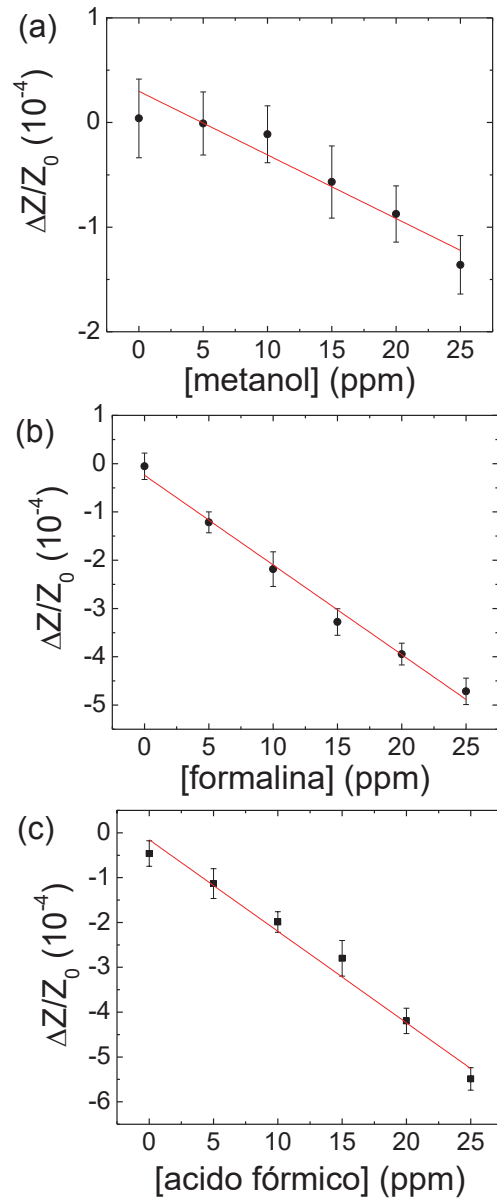


Figura 35 – Variação relativa da impedância versus concentração de; (a) metanol; (b) formalina e; (c) ácido fórmico para o sensor de sulfeto de índio para o regime de baixas concentrações.

Para atingir esse nível de baixa concentração, o método de inserção do analito precisou ser alterado. O novo método utilizado, descrito por Hsueh [89] utiliza um balão de fundo chato, selado com uma rolha, contendo o analito de interesse dentro, em fase líquida. O frasco então é aquecido a uma temperatura próxima a temperatura de ebulição do analito para que o mesmo entre em fase gasosa. O frasco então é deixado até entrar novamente em equilíbrio térmico com o ambiente. Então o analito vaporizado é coletado na forma gasosa do recipiente utilizando uma seringa.

O frasco da Fig. 22 possui um orifício na parte superior, onde é possível se encaixar a seringa com o analito pré-vaporizado.

Como mostrado para os sensores químicos de β - In_2S_3 , na Fig. 37, a resposta de todos os dispositivos é quase linear, requerimento necessário para um cálculo correto dessas figuras de mérito.

Os parâmetros calculados para os três analitos medidos (metanol, formaldeído e ácido fórmico) são comparados com resultados obtidos da literatura, na tabela 5.

Tabela 5 – Comparação entre limites de detecção e quantificação para dados encontrados na literatura com os resultados deste trabalho. TA corresponde à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e TO corresponde à temperatura de operação dos dispositivos. * corresponde aos dados apresentados neste trabalho.

Analito	Material	LoD (ppm)	LoQ (ppm)	TO ($^\circ\text{C}$)	Ref.
Metanol	$\text{TiO}_2/\text{Au-PVDF}$	10.0	--	TA	[90]
	Al:ZnO	--	--	275	[91]
	Sr/NiAl ₂ O ₄	100.0	--	150	[92]
	β - In_2S_3	25.5	85.4	TA	*
	In_2Se_3	19.1	62.5	TA	*
	rGO	40.2	100.3	TA	*
Formaldeído	ZnO	0.1	--	400	[93]
	Pd-SnO ₂	--	--	160	[94]
	rGO/PMMA	100	--	TA	[95]
	β - In_2S_3	9.5	27.9	TA	*
	In_2Se_3	4.7	15.1	TA	*
	rGO	38.5	80.2	TA	*
Ácido fórmico	PEG-diamina	3.5	--	~ 31	[96]
	Polianilina	--	--	TA	[97]
	β - In_2S_3	17.2	53.0	TA	*
	In_2Se_3	8.7	22.0	TA	*
	rGO	35.0	75.7	TA	*

Como mostrado na tabela 5, os sensores apresentados neste trabalho apresentam algumas vantagens quando comparados com sensores de óxido metálico, que utilizam altas temperaturas de funcionamento, limitando sua aplicação em situações reais. Entretanto, os dispositivos mostram altos LoDs quando comparados com os sensores de Poli (etileno glicol) bis(amina) (PEG-diamina), o

qual utiliza como material ativo um polímero com um alto número de sítios adsorvedores que funciona em temperatura ambiente.

É importante ressaltar que não há até o momento, na literatura, evidências de sensores utilizando $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ como camada ativa e que os sensores utilizando In_2Se_3 foram relatados, primeiramente pelo grupo liderado pela Prof. Nosipho Moloto em parceria com o grupo de dispositivos eletrônicos orgânicos da UFPR liderado pelo Dr. Ivo A. Hümmelgen.

4.2.3 Cálculo de sensibilidade

As medidas de variação de impedância realizadas para os sensores de rGO, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ e In_2Se_3 foram realizadas para diferentes concentrações dos analitos (metanol, formalina e ácido fórmico) a 23 °C e umidade relativa $\text{RH} < 20\%$, conforme mostrado na Figura 36.

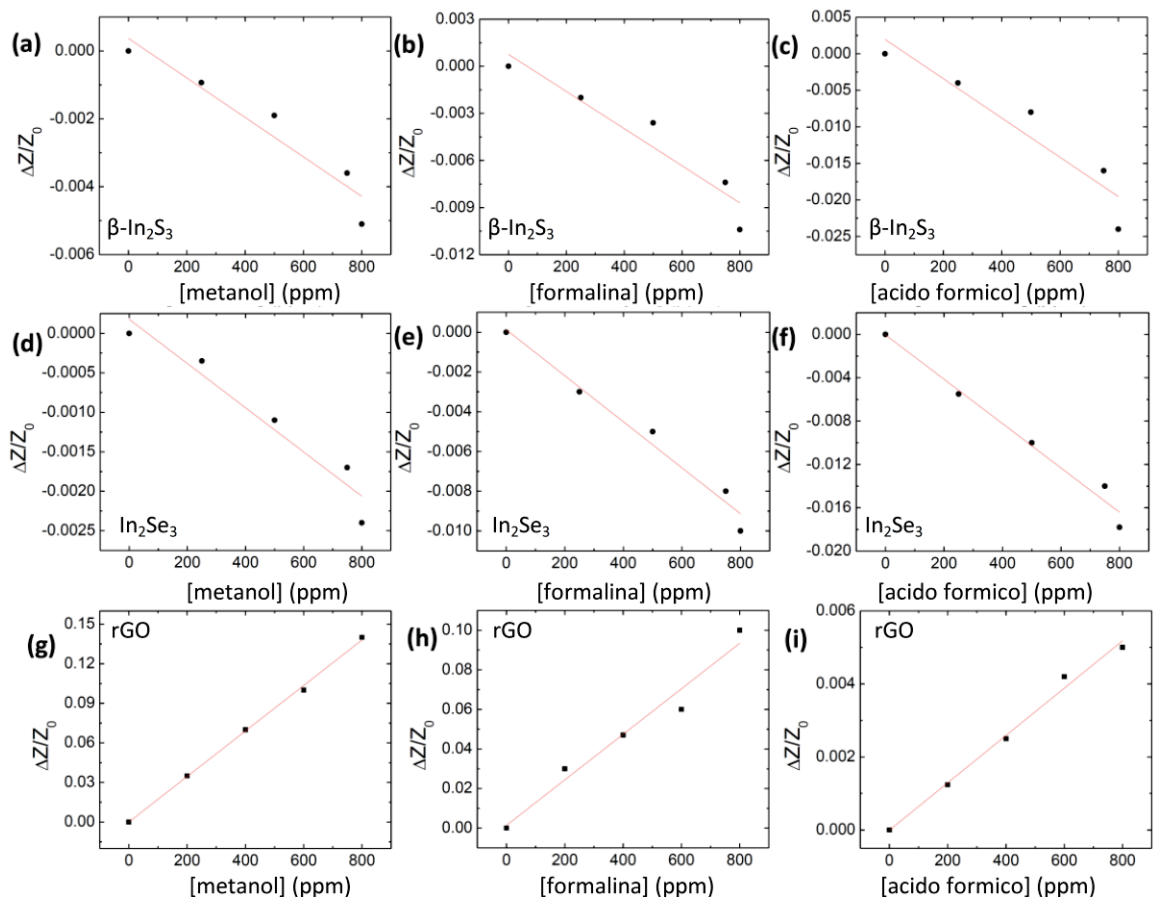


Figura 36 – Variação relativa da impedância versus concentração dos analito para o sensor de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (a, b, c); In_2Se_3 (d, e, f) e; rGO (g, h, i).

As sensitividades foram calculadas para cada um dos analitos usando a Eq. 8 usando as variações relativas de impedância como resposta: $R = \Delta Z/Z_0$, conforme mostrado anteriormente. As respostas dos dispositivos mostraram uma dependência quase linear com a concentração para o intervalo analisado (< 800 ppm).

A fonte de formaldeído utilizado possuía apenas 37% (w/w) de formaldeído em água, implicando na necessidade de realizar uma correção para uma determinação mais precisa da sensibilidade de formaldeído, que será realizada na próxima seção, diminuindo os erros.

Nessa região de concentrações intermediárias, é possível observar um comportamento próximo à linearidade, sendo possível o cálculo da sensibilidade. Os valores de sensibilidade são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Sensitividade e seletividade dos sensores baseados em $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, In_2Se_3 e rGO.

Sensor	Analito	Sensitividade (%/ppm)	Seletividade (%)
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	Metanol	$-1,2 \times 10^{-4}$	15,4
	Formaldeído	$-5,0 \times 10^{-4}$	64,1
	Água	$-1,0 \times 10^{-4}$	12,8
	Ácido fórmico	$-6,0 \times 10^{-6}$	7,7
In_2Se_3	Metanol	$-6,0 \times 10^{-5}$	4,8
	Formaldeído	$-4,6 \times 10^{-4}$	36,8
	Água	$-2,1 \times 10^{-4}$	16,8
	Ácido fórmico	$-5,2 \times 10^{-4}$	41,6
rGO	Metanol	$3,8 \times 10^{-3}$	36,4
	Formaldeído	$6,3 \times 10^{-3}$	60,5
	Água	$2,1 \times 10^{-4}$	2,0
	Ácido fórmico	$1,2 \times 10^{-4}$	1,1

Acima dessa região, é possível aumentar a concentração dos analitos na câmara até um limite, que depende basicamente da pressão do vapor do analito. Acima dessa concentração limite o analito começará a condensar na câmara, de forma que a quantidade de analito na forma de vapor permanecerá inalterada. Nessas regiões de alta concentração a resposta deixa de ser linear e passa a ter diferentes comportamentos, podendo apresentar respostas algumas ordens de grandeza maiores do que para região intermediária (~2000 ppm), conforme

mostrado na Fig. 37, para os sensores baseados em sulfeto de índio, seleneto de índio e óxido de grafeno reduzido.

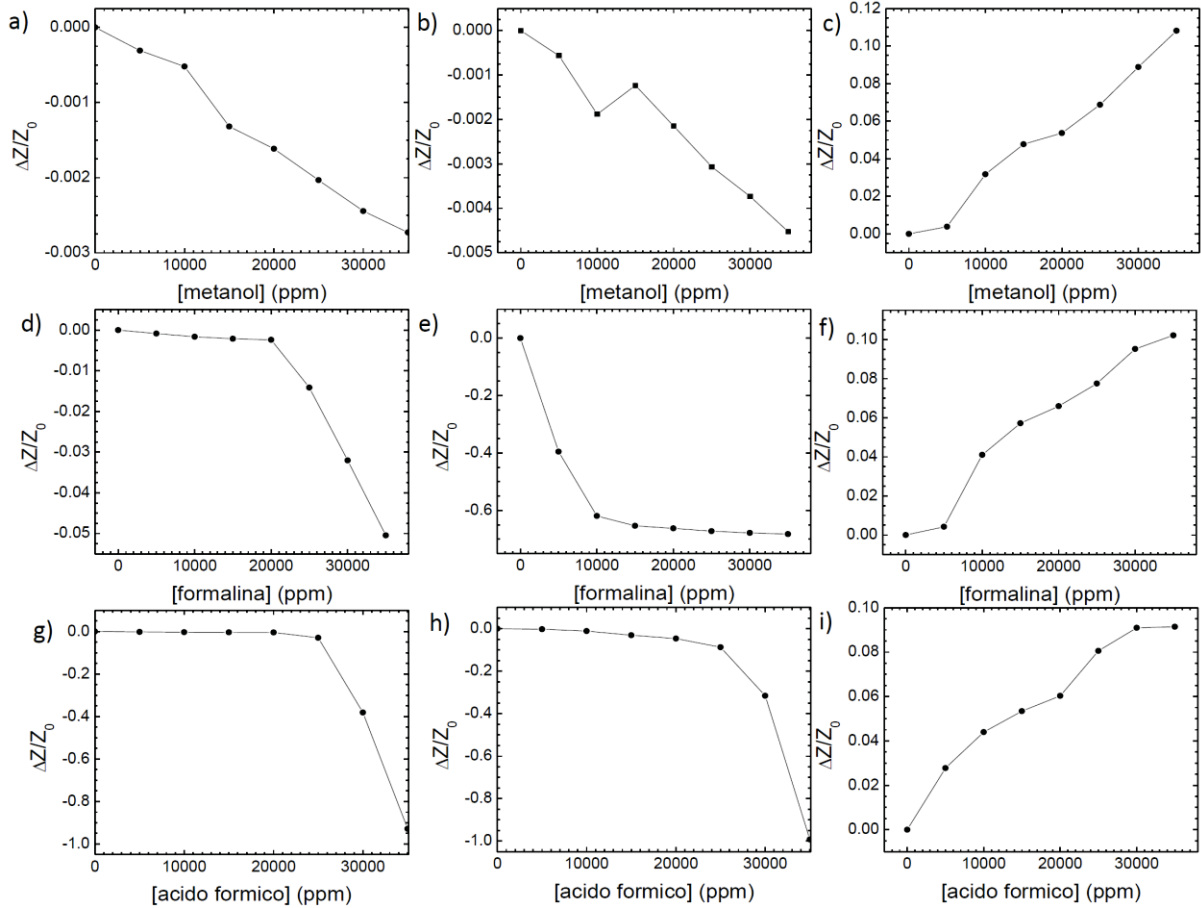


Figura 37 – Variação relativa da impedância versus concentração de ácido fórmico para os sensores de (a) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; (b) In_2Se_3 e; (c) rGO para altas concentrações do analito.

Nessa região a sensibilidade não é mais constante e o aumento da resposta pode ser explicado considerando que o modelo de interação entre camada ativa e analito deixa de ser de camada única (Langmuir) e passa a ser de multicamada.

4.2.4 Correção para a formalina

Medidas de impedância e o cálculo da sensibilidade para o vapor de água foram realizados conforme mostrado na Fig. 38, para que fosse possível estimar a sensibilidade do formaldeído puro. A medida foi realizada utilizando o frasco da Fig. 24, o qual possibilita que os três sensores fiquem expostos ao analito simultaneamente. Para analisar a resposta de cada sensor para a água,

primeiramente foi medida a impedância inicial (sem analito) para então o analito ser pingado na câmara com uma micropipeta. Então a base do frasco é aquecida até 100 °C por cerca de 5 min para que toda a água evapore. Após isso, o frasco com os sensores é deixado descansar até reestabelecer o equilíbrio térmico do sistema por cerca de 1 h para então iniciar a medida (na presença do analito).

A sensibilidade para o formaldeído foi estimado, utilizando a sensibilidade para a formalina e para o vapor de água. Para isso, foi utilizado um modelo aditivo que supõe que a resposta para a formalina é igual a soma ponderada das respostas para o formaldeído e para o vapor de água. As sensibilidades encontradas são, em boa aproximação, constantes para cada um dos analitos. A tabela 5 mostrou os valores de sensibilidade obtidos.

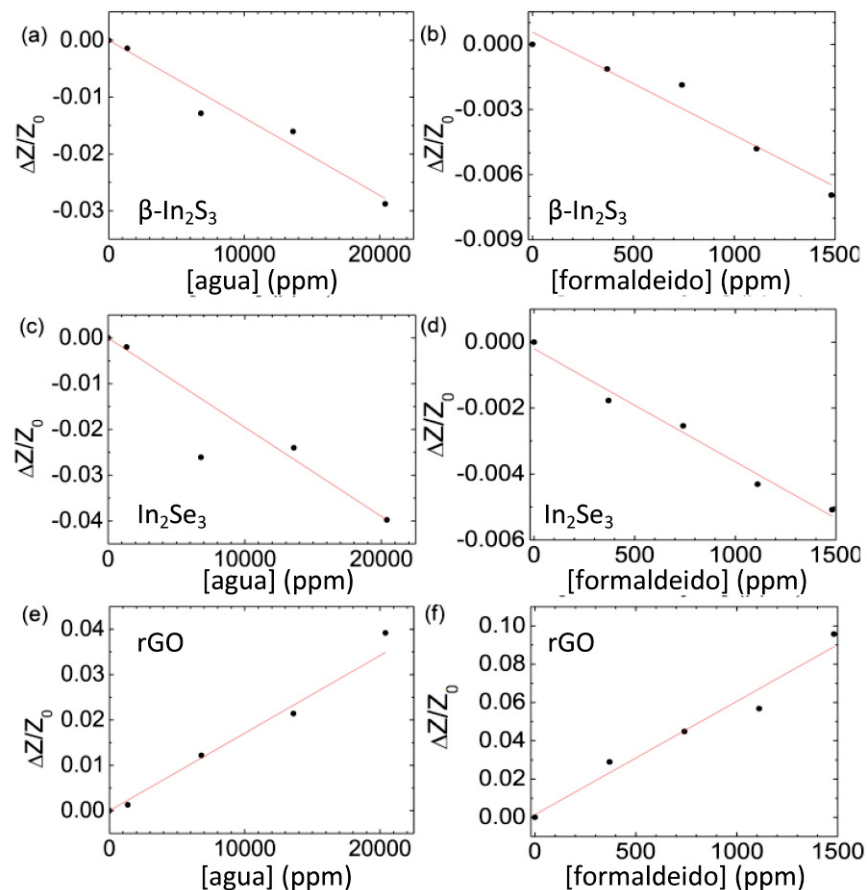


Figura 38 – Variação relativa da impedância versus concentração de vapor de água (a, c, e) e variação relativa da impedância obtida considerando que a resposta para o formaldeído é a soma da resposta da formalina com a resposta para o vapor de água (b, d, f) para os sensores de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, In_2Se_3 e rGO, respectivamente.

Usando a resposta para metanol, formalina, ácido fórmico e vapor de água, é possível determinar a seletividade de cada dispositivo para os compostos

específicos usando a Eq. 10.

As diferenças na especificidade dos dispositivos constituem um importante critério que precisa ser atendido para maximizar a distinção entre analitos usando uma técnica de reconhecimento de padrões, como a análise tristimulus generalizado. Quanto maior a diferença nos valores da seletividade dos três dispositivos, maior será a diferença nos padrões encontrados para cada analito. Somente no caso de o conjunto de sensores utilizados apresentarem a mesma seletividade e sensibilidade (três dispositivos idênticos) que o método GTA não conseguiria realizar a discriminação entre os analitos.

4.2.5 Determinação dos tempos característicos

O tempo de resposta (t_{resp}) é estimado como o tempo necessário para o sensor atingir 90% do sinal saturado e o tempo de recuperação (t_{recov}) é o tempo levado para a recuperação de 90% do sinal inicial.

Para a realização das medidas de tempo de resposta e recuperação foi utilizado o frasco da Fig. 25, constituído de uma tampa giratória. O sensor é colocado na tampa e inicia-se a medida quando a tampa está medindo o ambiente exterior do frasco (caixa de luvas com nitrogênio $RH < 20\%$). Após a coleta da linha de base o sensor é exposto ao interior do frasco, o qual possui o analito de interesse já na concentração pré-estabelecida (em fase de vapor) devido à quantidade de analito inserido em fase líquida.

A saturação da resposta ocorre em um intervalo de tempo de dezenas de segundos para todos os dispositivos, conforme mostrado na Fig. 39. Testes preliminares mostraram que o sinal permanece estável por horas, indicando ser possível utilizar tais dispositivos em aplicações reais. Esse tipo de medida mostra indiretamente a dinâmica de adsorção das moléculas, até o estado de equilíbrio dinâmico, denominado de saturação do sinal e a intensidade do sinal pode estar relacionado a diferentes momentos de dipolo, estrutura da camada ativa e tipo de interação predominante no processo de adsorção (fisissorção ou quimissorção). A Fig. 39 mostra um conjunto de gráficos representativo, para os sensores expostos à ácido fórmico.

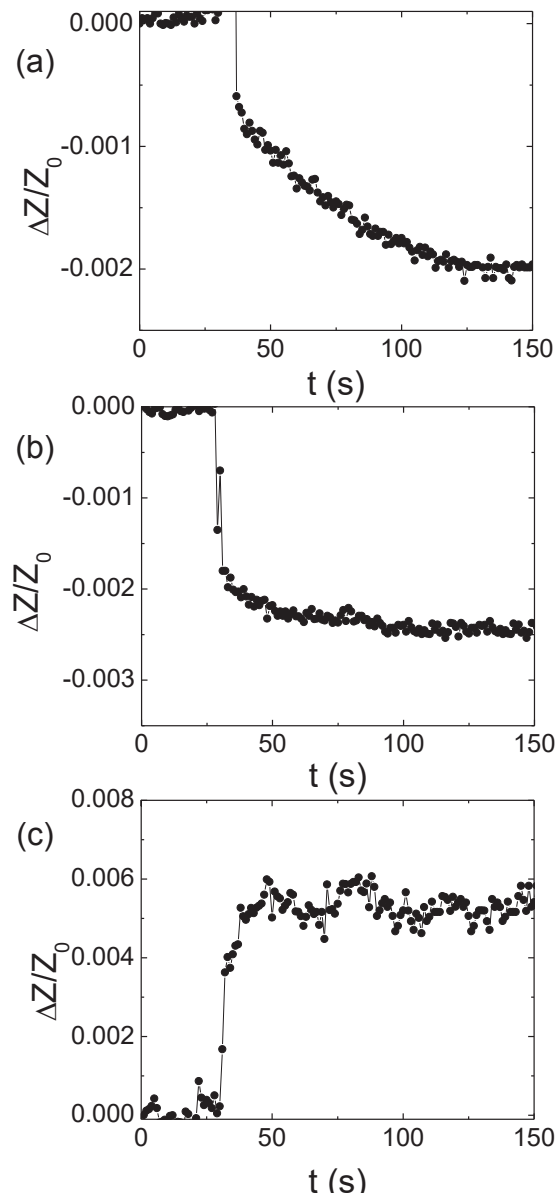


Figura 39 - Resposta para sensores baseados em; (a) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; (b) In_2Se_3 e; (c) rGO, mostrando que a saturação é atingida cerca de 100 s após a exposição à ácido fórmico para todos os dispositivos.

Repetindo esse processo é possível verificar a repetitividade do sensor, mostrando que o dispositivo pode ser utilizado diversas vezes, mantendo, em média, o mesmo resultado, conforme mostrado na Fig. 40.

Todos os sensores mostraram uma boa repetitividade, sendo possível realizar vários ciclos, sem variação significativa na resposta.

Para os sensores baseados em rGO (Fig. 40c) é possível observar que o sinal não retorna completamente à linha de base ($\Delta Z/Z_0 = 0$), enquanto que nos outros sensores esse fenômeno, denominado de adsorção persistente, não é tão pronunciado.

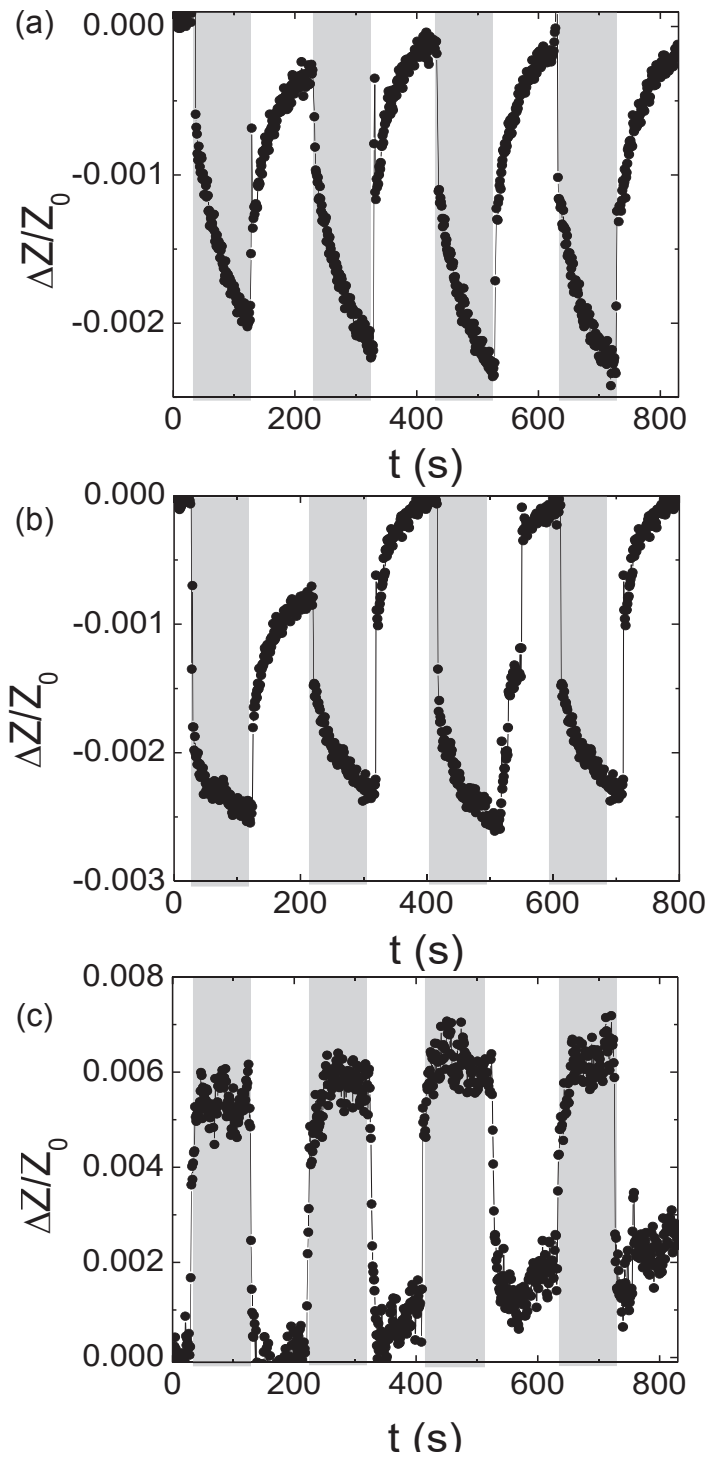


Figura 40 – Repetitividade para sensores baseados em; (a) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; (b) In_2Se_3 e; (c) rGO

Isso ocorre devido a ligações fortes entre a camada ativa e o analito, o qual fica retido no sítio adsorvedor, impossibilitando o dispositivo a retornar o sinal para o valor inicial de impedância (linha de base), conforme mostrado na Fig. 41.

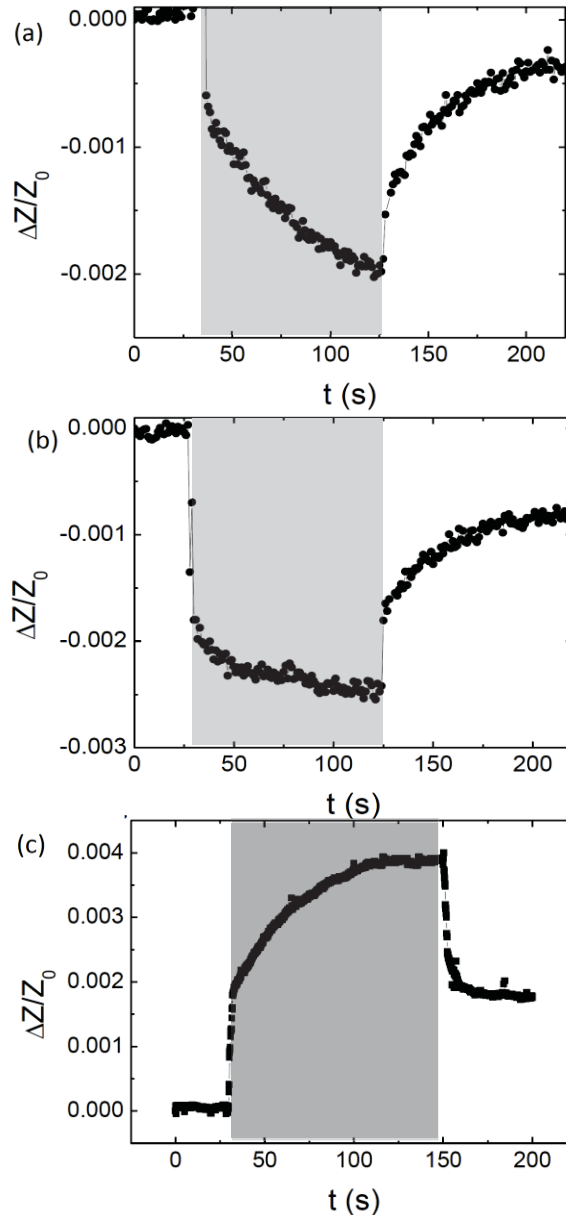


Figura 41 – Curva de resposta para sensores baseados em; (a) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; (b) In_2Se_3 e; (c) rGO. No instante de tempo $t=30$ s os dispositivos são expostos a 230 ppm de formaldeído e em $t=150$ s os dispositivos são retirados da presença do analito.

Esse fenômeno impossibilita o cálculo correto do tempo de recuperação, já que o sinal nunca retorna totalmente para a linha de base. Retirando

esses casos, os valores de tempo de resposta e recuperação são sumarizados na tabela 7.

Esses valores são comparáveis a valores encontrados na literatura para detecção de VOCs.

Tabela 7 - Tempos de resposta (t_{res}) e recuperação (t_{rec})

Sensor	Analito	t_{res} (s)	t_{rec} (s)
β - In_2S_3	Metanol	15	13
	Formaldeído	36	-
	Ácido Fórmico	60	62
In_2Se_3	Metanol	14	13
	Formaldeído	24	-
	Ácido Fórmico	50	44
rGO	Metanol	8	9
	Formaldeído	10	-
	Ácido Fórmico	16	18

A interação mais forte ocorreu entre o rGO e as moléculas de formaldeído do que com o β - In_2S_3 e In_2Se_3 , pois o sinal do dispositivo exposto ao formaldeído não retorna a linha de base, indicando que as moléculas não são facilmente liberadas. Isso pode estar relacionado ao fato de que, para sensores baseados em materiais inorgânicos, a interação acontece exclusivamente na superfície da camada ativa, facilitando o processo de desorção [94].

4.2.6 Fotodesorção

Existem algumas maneiras de retornar a resposta para a linha de base dos dispositivos. Neste trabalho será utilizada a fotodesorção [98]. Esse método consiste em fornecer energia para a molécula armadilhada no sítio ativo, para que essa seja liberada.

A fim de recuperar a linha de base dos dispositivos, todos foram colocados sob iluminação UV até que o sinal voltasse completamente ao valor inicial. Após cerca de 40 min em UV o sinal de todos os dispositivos retorna cerca de 90% do valor inicial, indicando que as moléculas foram liberadas e o dispositivo pode ser utilizado novamente.

Esse processo é utilizado na literatura, sendo possível utilizar os dispositivos diversas vezes, sem mudança mensurável.

4.2.7 Misturas binárias

O uso de uma técnica de reconhecimento de padrões como a GTA para distinguir diferentes analitos é uma ferramenta útil, mas que necessita que as respostas dos dispositivos sejam linearmente dependentes da concentração do analito. Como consequência, a GTA deve ser usada somente em uma parte específica do intervalo de concentrações, pois tendo em vista as isotermas de adsorção, tem-se que o comportamento próximo ao linear ocorre geralmente nas concentrações mais baixas. Para concentrações altas, o sinal pode saturar e o sensor parar de responder para concentrações maiores que certo valor, conforme a Fig. 3 (modelo de Langmuir) ou crescer exponencialmente, conforme a Fig. 4 de algum dos modelos multicamada, desviando drasticamente da linearidade.

Usando as sensibilidades de cada sensor (em baixa concentração) como coordenadas do vetor tristimulus para cada analito é possível determinar com precisão os três compostos diferentes para diferentes concentrações. Após isso, testou-se a técnica para determinar a concentração relativa dos analitos em misturas binárias de metanol/formalina, formalina/ácido fórmico e metanol/ácido fórmico. As misturas contendo formalina serão tratadas como misturas binárias, pois um estudo de misturas ternárias, considerando diferentes umidades relativas ainda é um problema que necessita de uma investigação futura.

Na análise de misturas binárias nós usamos a resposta da formalina sem a correção do vapor de água. Na região de concentrações baixas as medidas são próximas ao limite de quantificação, implicando em ruído relevante que pode modificar a análise tristimulus generalizada drasticamente. O problema seria correspondente a uma mistura ternária, o qual necessita de ferramentas mais sofisticadas para ser analisada, além de um melhoramento no processo de injeção de quantidades pequenas de vapor de água.

Na Fig. 41 estão presentes as respostas de cada dispositivo para metanol, formalina e ácido fórmico em misturas binárias medidas em uma região de baixa concentração (pressão parcial de vapor baixa). A resposta do conjunto de sensores foi analisada para concentrações relativas de 100%, 75%, 50%, 25% e 0%. Para

isso, foi assumido que a resposta para misturas binárias é a soma da contribuição da resposta para cada um dos analitos, conforme:

$$R_{MIX} = R_A + R_B = S_A[A]_r + S_B[B]_r \quad (32)$$

Onde R_{mix} é a resposta para a mistura, R_A , S_A e $[A]_r$ são a resposta, sensibilidade e concentração relativa para o analito A e R_B , S_B e $[B]_r$ são as mesmas quantidades para o analito B, respectivamente. Essa resposta (R_{mix}) é calculada com os dados para os analitos puros e está representado na Fig. 41 como as linhas pretas. Essas linhas foram determinadas assumindo o modelo aditivo de resposta de cada componente (as respostas individuais esperadas são as linhas vermelhas e azuis e os dados experimentais são os pontos pretos). Em quase todos os casos, os dados experimentalmente obtidos estão próximos à resposta esperada pelo modelo (independência das respostas). Os desvios do modelo estão mostrados na Fig. 42 e podem ser atribuídos a competição entre analito e a prováveis interações preferenciais entre os mesmos, os quais possuem diferentes momentos de dipolo e constantes dielétricas.

Usando essa técnica é possível se estimar as concentrações relativas de metanol, formalina e ácido fórmico em misturas binárias no regime de baixa concentração.

Aplicando esses dados no GTA é possível estabelecer um padrão para cada analito, devido à diferença na sensibilidade dos dispositivos. Cada combinação de sensibilidades gerará um vetor resposta em uma região do gráfico. Essa região será única para essa determinada combinação de sensores e analito e não mudará ao aumentar a concentração de analito no sistema. O aumento de analito aumentará a magnitude do vetor resposta sem alterar sua direção e sentido.

O vetor resposta irá mudar a direção (e conseqüentemente seus ângulos) apenas no caso de mudança na concentração relativa dos analitos do sistema ($[A]_r + [B]_r = 1$).

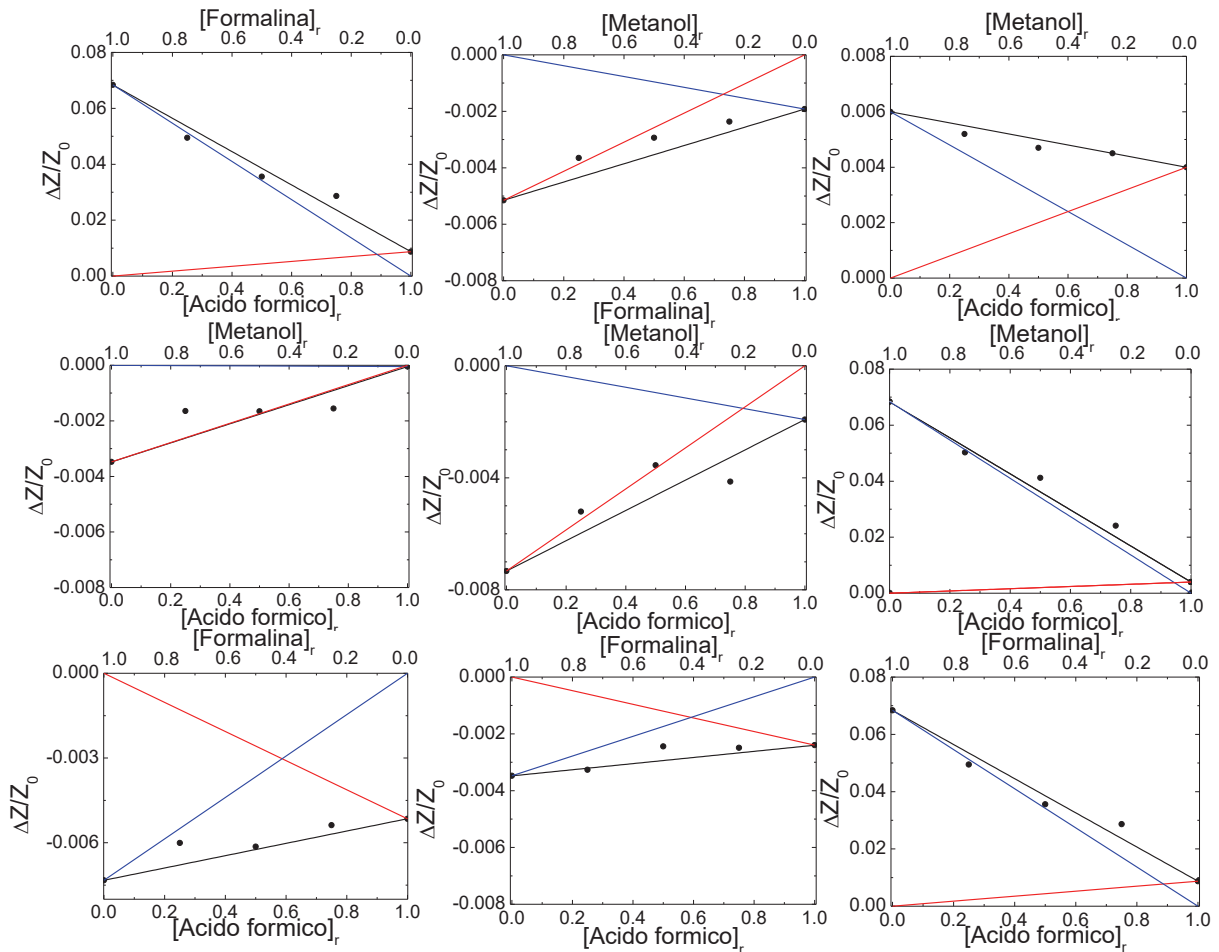


Figura 42 - Variação relativa da impedância versus concentração relativa dos analitos em misturas binárias para os sensores de (a-c) β - In_2S_3 ; (d-f) In_2Se_3 e; (g-i) rGO. Os pontos são dados experimentais, as linhas azuis e vermelhas representam a resposta esperada para substâncias puras e as linhas pretas a soma ponderada predita pelo modelo.

A Fig. 43 mostra as coordenadas angulares para metanol, formalina e ácido fórmico, assim como para as misturas binárias (concentração relativa de 0%, 25%, 50%, 75% e 100%) desses componentes. As linhas são obtidas a partir da Eq. 27, supondo que a resposta para misturas é a soma ponderada das respostas para cada um dos analitos separadamente (modelo aditivo. Eq. 32).

Os pontos são dados obtidos experimentalmente para as misturas enquanto que os asteriscos são os valores esperados para cada uma das concentrações relativas obtidas experimentalmente.

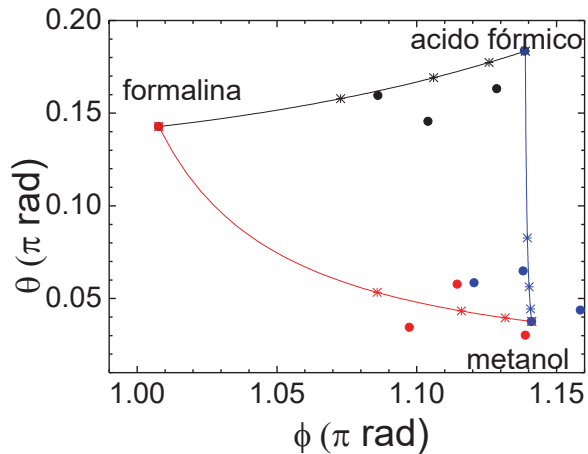


Figura 43 - Gráfico θ versus ϕ para os analito puros e suas misturas binárias para as concentrações relativas de 0%, 25%, 50%, 75% e 100%. As linhas representam a resposta predita pela Eq. 27. Para o conjunto de sensores e * é a resposta predita para cada uma das concentrações relativas.

Esse método permite uma análise qualitativa do sistema, de forma que conforme a concentração relativa dos analitos muda, o padrão relacionado ao mesmo muda, indo em direção ao outro componente da mistura.

Ao aumentar a concentração de analitos para a região intermediária (>1000 ppm), os valores de sensibilidade mudam, deslocando os padrões para cada analito puro, conforme a Fig. 44.

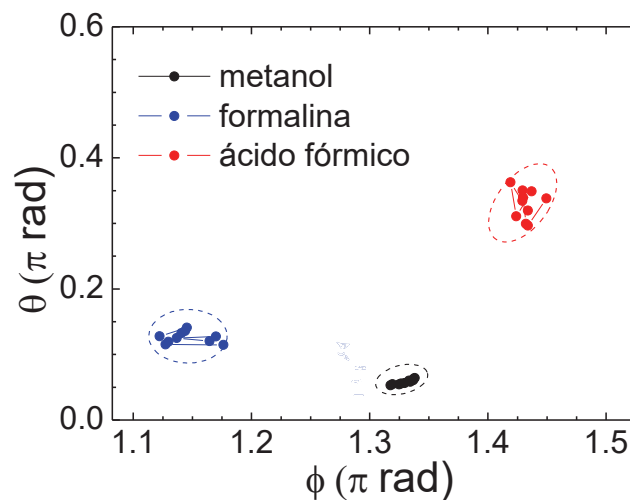


Figura 44 - Gráfico θ versus ϕ para os analito puros. Os pontos são os dados obtidos experimentalmente

Mesmo com esse deslocamento dos padrões ainda é possível notar a distinção entre eles, de forma que ainda é possível distingui-los. Estendendo essa análise para misturas binárias na região intermediária de concentrações (Fig. 45), é

possível notar desvios grandes em comparação com a Fig. 44 em que foi trabalhado no regime de baixas concentrações. Os erros presentes nessa região de estudo, mostram que o modelo aditivo passa a não valer, de forma que deve haver interações preferenciais entre alguns analitos e a camada ativa ou a formação de complexos entre os dois analitos do sistema, conforme a Fig. 45.

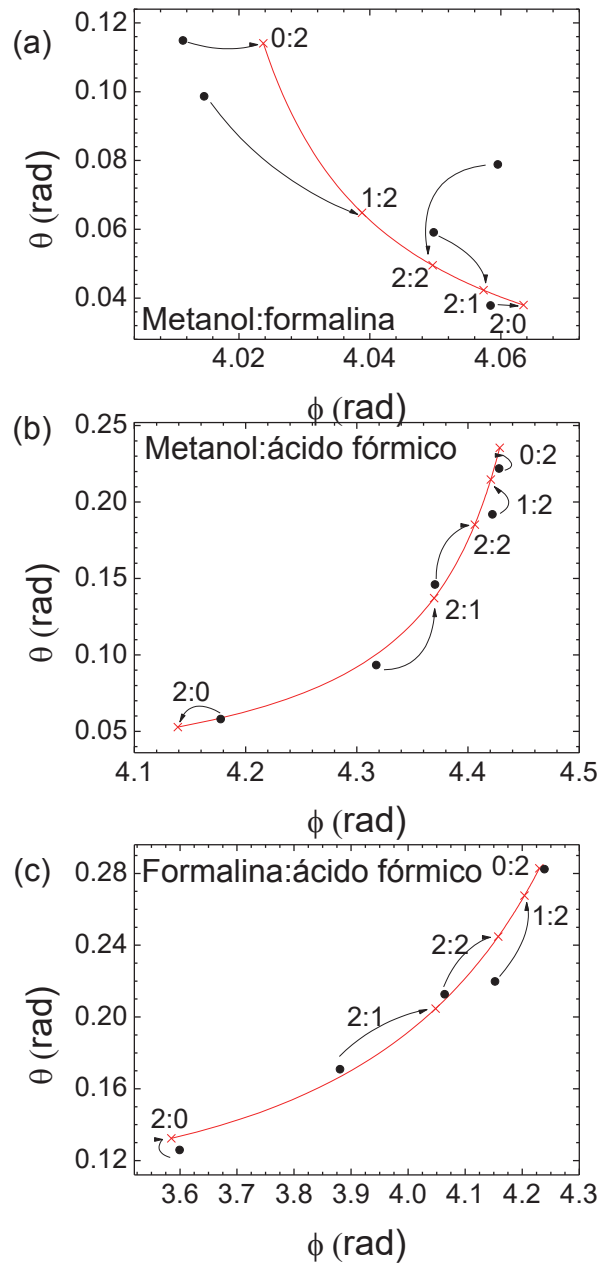


Figura 45 - Gráfico θ versus ϕ para os analitos puros e suas misturas binárias de: (a) metanol/formalina; (b) metanol/ácido fórmico e; (c) formalina/ácido fórmico; para as concentrações relativas de 0%, 25%, 50%, 75% e 100%. A linha vermelha representa a resposta predita pela Eq. 32. para o conjunto de sensores, 'x' é a resposta predita para cada uma das concentrações relativas e os pontos são os dados obtidos experimentalmente.

As linhas da Fig. 45 foram obtidas utilizando o modelo aditivo (Eq. 32) os pontos foram obtidos experimentalmente e os asteriscos são os pontos preditos pelo modelo para cada concentração relativa estudada.

As misturas binárias na região de baixa concentração de analitos seguiu o modelo aditivo, sendo possível identificar cada analito separadamente ou as suas concentrações relativas com precisão. Enquanto que para concentrações intermediárias o erro aumenta, sendo difícil relacionar o padrão encontrado experimentalmente com o predito pelo modelo. Mas, nessa região ainda é possível distinguir a presença desses analitos, mesmo que os padrões sofram um deslocamento quando comparados aos padrões para as medidas em baixa concentração.

Também foram desenvolvidos outros sensores resistivos, durante o período do doutorado, aplicando-os, junto à GTA em outros problemas que não se referem ao tema principal desta tese.

Utilizando diferentes conjuntos de sensores químicos nanoestruturados orgânicos, foi possível identificar e distinguir frutos orgânicos de frutos com um determinado tipo de pesticida, assim como aplicar a GTA para detectar diferentes concentrações de amônia em ambientes que apresentavam diferentes umidades relativas. Enquanto que utilizando sensores resistivos inorgânicos baseados em nanopartículas de dissulfeto de tungstênio, analisou-se a dependência da sensibilidade dos dispositivos com relação à morfologia das nanopartículas. Essas nanopartículas de tungstênio (assim como as nanopartículas de sulfeto de índio e seleneto de índio) são recobertas por uma molécula surfactante de cadeia longa que interferem na sensibilidade dos dispositivos. Então, realizando o processo de troca de ligante, foi possível verificar a dependência da sensibilidade com relação ao tamanho da cadeia da molécula surfactante.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram caracterizados três sensores baseados em sulfeto de índio, seleneto de índio e óxido de grafeno reduzido e aplicado em detecção de metanol, formaldeído e ácido fórmico, assim como, em misturas binárias desses componentes. Os dispositivos responderam linearmente com a concentração, apenas para baixas concentrações dos analitos estudados (metanol, formaldeído e ácido fórmico), mas apresentaram baixa seletividade, sendo difícil diferenciar um analito do outro.

Para contornar esse problema, desenvolveu-se, durante o período de doutorado uma técnica de reconhecimento de padrões baseada na análise tristímulus, a qual combina respostas de um conjunto de três sensores, sendo essas positivas ou negativas como sinal de entrada, possibilitando a distinção de VOCs e a determinação da concentração relativa de analitos em uma mistura binária.

Essa técnica requer que os três dispositivos possuam resposta linear e respostas diferentes entre si para o mesmo analito. A análise tristímulus generalizada se mostrou uma forte ferramenta para se distinguir e quantificar puros (metanol, formalina e ácido fórmico), assim como misturas binárias contendo formalina, metanol e ácido fórmico. Utilizando uma correção que considera que a resposta para formalina é a soma ponderada da resposta do formaldeído com a resposta para a água, foi possível estimar a resposta para formaldeído puro.

6 TRABALHOS FUTUROS

Investigar outros métodos de deposição da camada ativa, tendo em vista um controle de espessura, a fim de melhorar a reprodutibilidade dos dispositivos, além de abrir a possibilidade de monitoramento e otimização do dispositivo para diversas espessuras de camada ativa. Buscar materiais para utilização em sensores que possuam uma melhor razão sinal-ruído, tendo em vista a análise de misturas ternárias, as quais podem ser analisadas utilizando o mesmo formalismo empregado nesta tese.

Realizar a construção de um nariz eletrônico composto de um número maior de sensores, com o intuito de testar o funcionamento de cada dispositivo em situações práticas, onde o número de analitos é grande. Para isso uma generalização do método utilizado será necessária, pois passaria do espaço tridimensional para um espaço n -dimensional, não sendo possível uma representação gráfica.

Por fim, testar em outras situações o método utilizado, buscando verificar a robustez do mesmo, para diferentes aplicações práticas.

7 TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O DOUTORADO

Artigos publicados em periódicos:

1. I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, I. Cruz-Cruz, R. Rodrigues. Carbon nanostructures in organic WORM memories. *Journal of Materials Chemistry C*. Vol 1 (2014) 1.
2. A. Nawaz, I. Cruz-Cruz, R. Rodrigues, I. A. Hümmelgen. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactante treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 17 (2015) 26530.
3. R. Rodrigues, I. A. Hümmelgen. Tristimulus analysis for sensors set with either positive or negative sensitivities - Determination of the relative concentration of an analyte in a binary mixture. *Journal of Solid State Electrochemistry (Print)*, Vol. 20, 1295-1301, 2016.
4. M. A. Airo, R. Rodrigues, S. Gqoba, N. Ntholeng, F. Otieno, M. J. Moloto, M. W. C. C. Greenshields, I. A. Hümmelgen, N. Moloto, Colloidal InSe nanostructures: Effects of morphology on their chemical sensitivity to metanol and formaldehyde fumes Mildred, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236, 116-125, 2016.
5. M. W. C. C. Greenshields ; R. Rodrigues, M. Souza, N. J. Coville, Z. M, I. A. Hümmelgen. Distinguishing between organic and pesticide treated strawberries using a chemical sensor array. *International Journal of Electroactive Materials*, 4, 27-32, 2016.
6. B. K. Mutuma, R. Rodrigues, K. Ranganathan, M. Boitumelo, W. Daniel, I. A. Hümmelgen, N. J. Coville. Hollow carbon spheres and a hollow carbon sphere/polyvinylpyrrolidone composite as ammonia sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 1-11, 2017.

Poster e apresentações em congressos:

R. Rodrigues, I. Cruz-Cruz, M. A. Mamo, I. A. Hümmelgen. Surfactant-Dispersed Carbon-Spheres and their Application to Write-Once-Read-Many Times Memory Devices. XIII SBPMAT (João Pessoa – PE). 2014. (poster).

R. Rodrigues, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. I Brazil-Europe NaNoREG-SISNANO-ISI. Integration Workshop (Curitiba-PR), 2014. (poster).

R. Rodrigues, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen. Chemical sensors made from reduced graphene oxide for formaldehyde detection. Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (Foz do Iguaçu – PR), 2015. (poster).

R. Rodrigues, S. Gqoba, M. A. Airo, M. A. Mamo, A. R. M. de Oliveira, N. Moloto, I. A. Hümmelgen. Chemical sensors array analysis for concentration determination in a binary mixture of analytes. XV SBPMAT (Campinas - SP) 2016. (oral).

REFERÊNCIAS

- [1] T. M. A. Amerine, R. M. Pangborn, E. B. Roessler, (1965) Academic Press, New York and London.
- [2] C. Di Natale, A. Macagnano, F. Davide, A. D'Amico, A. Legin, Y. Vlasov, A. Rudnitskaya, B. Selezenev, *Sensor actuat. B-Chem*, 44 (1997) 423.
- [3] F. Winquist, E. G. Hörnsten, H. Sundgren, I. Lundström, *Measurement Sci. Technol.*, 4 (1993) 1493.
- [4] Y. Shimizu, M. egashira, *MRS Bulletin* 24 (1999) 18-24.
- [5] X. Zou, J. Wang, X. Liu, C. Wang, Y. Jiang, Y. Wang, X. Xiao, J. C. Ho, J. Li, C. Jiang, Y. Fang, W. Liu, L. Liao, *Nano Lett.*, 13 (7) (2013) 3287–3292.
- [6] L. Pauling. Theory of the structure and process of formation of antibodies. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2643–2657.
- [7] W. P. Carey, K. R. Beebe, B. R. Kowalski, D. L. Illman, T. Hirschfeld, *Anal. Chem.*, 58 (1) (1986) 149-153.
- [8] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winquist, I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, 426 (2001) 217–226.
- [9] F. Di Francesco, R. Fuoco, M. G. Trivella, A. Ceccarini, *Microchemical Journal*, 79 (2005) 405–410.
- [10] R. R. Desai, D. Lakshminarayana, P. B. Patel, C. J. Panchal, *Sensor actuat. B-Chem*, 107 (2005) 523-527.
- [11] Y. L. Dorokhov, A. V. Shindyapina, E. V. Sheshukova, T. V. Komarova, *Metabolic Methanol: Molecular Pathways and Physiological Roles. Physiol. Rev.*, 95(2) (1015) 603-644.
- [12] C. C. Kuo, Y. H. Wen, C. M. Huang, H. L. Wu, S. S. Wu, *J. Food Drug Anal.*, 10(2), 2002, 101-106.
- [13] J. Liesivuori, H. Savolainen, *Pharmacol. Toxicol.* 69(3) (1991) 157–163.
- [14] T. C. Chan, S. R. Williams, F. R. Clark, *Ann. Emerg. Med.*, 26(3) (1995) 383-386.
- [15] N. Yamazoe, *Sensor actuat. B-Chem*, 5 (1991) 7–19.
- [16] R. Lalauze, *Physical Chemistry of Solid-Gas Interfaces: Concepts and Methodology for Gas Sensor Development.* (2008) Wiley.
- [17] *Handbook of Chemical and Biological Sensors.* Richard F Taylor. (1996) IOP Publishing Ltd.
- [18] Brian R. Eggins, *Chemical Sensors and biosensors.* (2004) Wiley.

- [19] U. Lang, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta* 614 (2008) 1-26.
- [20] W. Callister Jr. *Materials Science and engineering* (2002).
- [21] J. Nelson, *Physics of solar cells.*, (2008) Imperial college press.
- [22] C. Kittel, *Introduction to solid state physics.* 7 ed. (1975). Wiley.
- [23] P. Shankar, J. Bosco B. Rayappan, *Sci. Lett. J.* 4 (2015) 126.
- [24] Z. Zhang, *J. T. Chem. Rev.*, 112(10) (2012) 5520–5551.
- [25] S. Lindsay, *Introduction to nanoscience.* (2009) Oxford University Press.
- [26] P. Wang, Q. Liu, *Biomedical Sensors and Measurement*, (2011) Springer.
- [27] A. Sengupta, *Nanocrystalline Thin Film Gas Sensors. Introduction to Nano*, (2015).
- [28] H. Galster. *pH Measurements.—Fundamentals, Methods, Applications, Instruments.* (1991) VCH Publishers.
- [29] J. G. Korvink, O. Paul, *MEMS: A Practical Guide to Design, Analysis, and Applications*, (2006) Springer.
- [30] J. J. Miasik, A. Hooper, B. C. Tofield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1(82) (1986) 1117-1126.
- [31] T. A. Temofonte, K. F. Schoch, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 1350.
- [32] C. W. Louw, J. F. Richards, *Atmospheric Environment* 11 (1977) 703-717.
- [33] J. S. Schultz, R. F. Taylor, *Introduction to chemical and biological sensors.* Institute of Physics Publishing. (1996).
- [34] K. Länge, B. E. Rapp, *M. R. Anal. Bioanal. Chem.*, 391 (2008) 1509–1519.
- [35] H. Wohltjen, R. Dessy, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 1458-1464.
- [36] J. W. Grate, *Chemical Reviews*, 100 (2000) 2627-2647.
- [37] W. P. Carey, K. R. Beebe, B. R. Kowalski, D. L. Illman, T. Hirschfeld, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 149-153.
- [38] J. W. Grate, M. H. Abraham, *Sensor actuat. B-Chem*, 3 (1991) 85-111.
- [39] J. W. Grate, S. J. Patrash, S. N. Kaganove, B. M. Wise, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 1033-1040.
- [40] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, W. T. O'hare, *Microchimica Acta* 149 (2005) 1-17.
- [41] Y. Sun, K. Y. Ong, *Detection Technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors.* (2005) CRC Press.

- [42] A. Pacquit, K. T. Lau, H. Mclaughlin, J. Frisby, B. Quilty, D. Diamond, *Talanta*, 69 (2006) 515-520.
- [43] N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen, J. B. Ponder, K. S. Suslick, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 4528-4532.
- [44] Y. Suzuki, N. Nakano, K. Suzuki, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 5695–5700.
- [45] H. Nanto, J. R. Stetter, *Introduction to chemosensors*, (2003) T.C. Pearce.
- [46] J. Getino, L. Ares, J. I. Robla, M. C., Horrillo, I. Sayago, M. J. Fernandez, J. Rodrigo, J. Gutierrez, *Sensor actuat. B-Chem*, 59 (1999) 249-254.
- [47] T. Maekawa, K. Suzuki, T. Takada, T. Kobayashi, M. Egashira, *Sensor actuat. B-Chem*, 80 (2008) 51-58.
- [48] C. Y. Lee, C. M. Chiang, Y. H. Wang, R. H. Ma, *Sensor actuat. B-Chem*, 122 (2007) 503–510.
- [49] Y. H. Wang, C. Y. Lee, C. H. Lin, L. M. Fu, *Sensor actuat. B-Chem*, 145 (2010) 457-463.
- [50] C. Xie, L. Xiao, M. Hu, Z. Bai, X. Xia, D. Zeng, *Sensor actuat. B-Chem* 122 (2007) 503–510.
- [51] F. Vianello, A. Stefani, M. L. Di Paolo, A Rigo, A. Lui, B. Margesin, M. Zen, M. Scarpa, G. Soncini, *Sensor actuat. B-Chem*, 37 (1996) 49–54.
- [52] H. Xie, C. Sheng, X. Chen, X. Wang, Z. Li, J. Zhou, *Sensor actuat. B-Chem*, 168 (2012) 34-38.
- [53] M. M. Rahman, S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A. M. Asiri, *Microchimica Acta* 178 (2012) 99-106.
- [54] M. M. Rahman, S. B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A. M. Asiri, *Talanta*, 95 (2012) 18-24.
- [55] M. W. C. C. Greenshields, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, S. D. Mhlanga, H. J. Ceragioli, J. C. R. Quispe, V. Baranauskas, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010) 1-5.
- [56] F. S. Dias, L. G. Tartuci, H. F. Gorgulho, W. S. Machado, *Sensor actuat. B-Chem*, 231 (2016) 440-449.
- [57] C. W. Na, J. Kim, H. Kim, H. Woo, A. Gupta, H. Kim, J. Lee, *Sensor actuat. B-Chem*, 255(2) (2018), 1671-1679
- [58] J. Sun, S. Bai, Y. Tian, Y. Zhao, N. Han, R. Luo, D. Li, A. Chen, *Sensor actuat. B-Chem*, 257 (2018), 29-36

- [59] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors (Basel)*, 10(3) (2010) 2088–2106.
- [60] E. Llobet, G. Molas, P. Molinàs, J. Calderer, X. Vilanova, J. Brezmes, J. E. Sueiras, X. Correiga, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(2) (2000) 776-779.
- [61] D. A. Armbruster, T. Pry, *Clin. Biochem. Rev.*, 29 (2008) S49–S52.
- [62] Response time of hydrogen sensors, Hübert, T. and Banach, U. *Proceedings 2013*.
- [63] E. Kress-Rogers, *Biosensors and electronic noses for practical applications*. (1997) CRC Press.
- [64] K. Persaud, G. Dodd, *Nature*, 299 (1982) 352-355.
- [65] J. R. STETTER, P. C. JURTS, S. L. ROSE, *ANAL. CHEM.*, 58 (1986) 860-866.
- [66] T. A. Dickinson, J. White, J. S. Kauer, D. R. Walt, *Nature* 382 (1996) 697-70.
- [67] W. Bourgeois, A. C. Romain, J. Nicolas, R. M. Stuetz, *Journal of Environmental Monitoring*, 5 (2003) 852-860.
- [68] A. D. Wilson, M. Baietto, *Sensors*, 9 (2009) 5099-5148.
- [69] E. Schaller, J. O. Bosset, F. Escher, *Food Science and Technology*, 31 (1998) 305-316.
- [70] J. Tan, R. Li, Z. T. Jiang, *Food Chem.*, 165 (2014) 35-41.
- [71] F. Banica, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. (2002) Wiley.
- [72] G. Wyszecki, W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 1982, Wiley.
- [73] M. W. C. C. Greenshields, M. A. Mamo, N. J. Coville, S. P. Spina, D. F. Rosso, E. C. Latocheski, J. G. Destro, I. C. Pimentel, I. A. Hümmelgen, 60 (2012). 10420-10425.
- [74] M. W. C. C. Greenshields, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. C. Pimentel, J. G. Destro, M. Porsani, A. Bozza, I. A. Hümmelgen, *Sensor actuat. B-Chem*, 188 (2013) 07-14.
- [75] I. Cesarino, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.*, 19 (2015) 30-51
- [76] E. T. Haugan, Per Dalsjø. Norwegian Defence Research Establishment (FFI) (2014).
- [77] M. W. C. C. Greenshields. *Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono*. Tese (2011).

- [78] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano*, 4 (2010) 4806.
- [79] M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6426.
- [80] S. Woo, Y. Kim, T. D. Chung, Y. Piao, H. Kim, 59 (2012) 509-514.
- [81] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* (1962) CRC Press.
- [82] B. Boyle, (2017) Owlstone nanotech inc.
- [83] T. Permpool, A. Sirivat, D. Aussawasathien, W. Ladawan, *J. Mater. Res.*, 16 (2013) 1020-1029.
- [84] C. Pijolat, C. Pupier, C. Testud, R. Lalauze, L. Montanaro, A. Negro, C. Malvicino, *J. Electroceram.*, 2 (1998) 181-191.
- [85] K. K. Shiu, F. Y. Song, K. W. Lau, *J. Electro. Anal. Chem.*, 476 (1999) 109-117.
- [86] F. Abdelmalek J. M. Chovelon M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, *Sensor actuat. B-Chem*, 56 (1999) 234–242.
- [87] W. A. Groves, E. T. Zellers, *Ann OccupHyg*, 45 (2001) 609-623.
- [88] J. Janata. *Principles of chemical sensors*. (1989). Springer.
- [89] H. Hsueh, S. Chang, F. Hung, W. Weng, S. P. Chang, T. J. Hsueh, C. Hsu, B. Dai, *IEEE Sens. J.*, 11(12), (2011) 3276-3282.
- [90] M. Mabrook, P. Hawkins, *Sensor actuat. B-Chem*, 75(3), (2001) 197-202.
- [91] P. P. Sahay, R. K. Nath, *Sensor actuat. B-Chem*, 134(2) (2008) 654-659.
- [92] J. Vijaya, L. I. Kennedy, G. Sekaran, B. Jeyaraj, K. S. Nagaraja, *J. Hazard Mater.*, 153(1-2) (2008) 767-774.
- [93] T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, *Sensor actuat. B-Chem*, 135(1) (2008) 219-223.
- [94] L. Zhang, J. Zhao, H. Lu, L. Gong, L. Li, J. Zheng, H. Li, Z. Zhu, *Sensor actuat. B-Chem*, 160(1), (2011) 264-370.
- [95] W. Y. Chuang, S. Y. Yang, W. J. Wu, C. T. Lin, *Sensors*, 15(11), (2015) 28842-28853.
- [96] C. G. V. Caso, J. L. H. H. Cisneros, I. N. Rodríguez, D. B. Milla, *Fresenius J. Anal. Chem*, 370(4), (2001) 393-398.
- [97] Y. Yan, D. Lu, H. Zhou, H. Hou, T. Zhang, L. Wu , L. Cai, *Water Air Soil Pollu.*, 223(3) (2012) 1275–1280.
- [98] R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T. W. Tomblor, Y. Zhang, H. Dai, *Applied Physics Letters*, 79 2258 (2001).

APÊNDICE 1 – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO EM PARTES POR MILHÃO

Para o cálculo da concentração de analito em fase gasosa, que está presente na câmara, em partes por milhão (ppm), utilizou-se a definição expressa pela Eq. 33.

$$C_{ppm} = V_a/V_s \times 10^6 \quad (33)$$

Onde V_a é o volume do analito colocado na câmara (em fase gasosa), e V_s é o volume do gás inerte presente na câmara, que é igual ao próprio volume da câmara. Para se determinar o volume V_a do analito em fase gasosa, é necessário, primeiramente calcular o número de mols de analito em fase líquida. Para isso se iniciou pela definição de densidade, dada por:

$$d = m/v \quad (34)$$

Sendo d a densidade, m a massa e v o volume do composto em fase líquida. Sabendo que o número de mols N :

$$N = m/M_w \quad (35)$$

Onde M_w é a massa molar do analito. Isolando m na Eq. 34 e substituindo na Eq. 35, será obtido o número de mols do analito em função de v , d e M_w , que são quantidades conhecidas ou tabeladas. Então o número de mols do analito em fase líquida:

$$N = vd/M_w \quad (36)$$

Como dito anteriormente, após se colocar o analito na câmara, é esperado 20 min para a evaporação total do VOC. Após esse tempo, o analito estará em fase gasosa, obedecendo à equação dos gases ideais, expressa por:

$$pV_a = NRT \quad (37)$$

Onde p é a pressão atmosférica, V_a é o volume do analito na fase gasosa, R é a constante de gás ideal e T a temperatura. Para a estimativa da concentração em ppm a utilização da equação dos gases ideais possui boa precisão, desde que seja em pressão próxima a atmosférica e a temperatura próxima a ambiente. Isolando V_a :

$$V_a = NRT/p \quad (38)$$

Como o número de moléculas do analito permanece constante independente da fase em que se encontra, pode-se substituir a Eq. 36 na Eq. 38, obtendo:

$$V_a = vdRT/pM_w \quad (39)$$

Então a concentração em ppm poderá ser expressa substituindo a Eq. 39 na Eq. 34, conforme mostrado:

$$C_{ppm} = vdRT/pV_sM_w \times 10^6 \quad (40)$$

Considerando que na Eq. 40, o volume v de analito na fase líquida é dado em μL , a densidade d é dada em g/mL , a massa molecular M_w é dada em g/mol , o volume da câmara V_s é dado em mL e a temperatura seja $T = 300 \text{ K}$, a pressão $p = 1 \text{ atm}$ e que a constante $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, a expressão poderá ser escrita conforme dado por:

$$C_{ppm} = 2,46 \frac{vd}{V_sM_w} \times 10^7 \quad (41)$$

Essa é uma equação útil, tendo em vista que os valores de densidade e massa molar dos analitos são tabelados, o volume em fase líquida é controlado por uma micropipeta e o volume da câmara é conhecido [98].

As unidades de medida mostradas nesse cálculo estão fora do sistema internacional de medidas (SI), mas são utilizadas dessa maneira pela praticidade na utilização da mesma.

Utilizando a Eq. 41 e o fato de que câmara utilizada tem 2,4 L, a concentração para cada 1 μL de analito colocado na câmara será de: 253 ppm de metanol; 111 ppm de formaldeído⁹⁸ e; 272 ppm de ácido fórmico.