

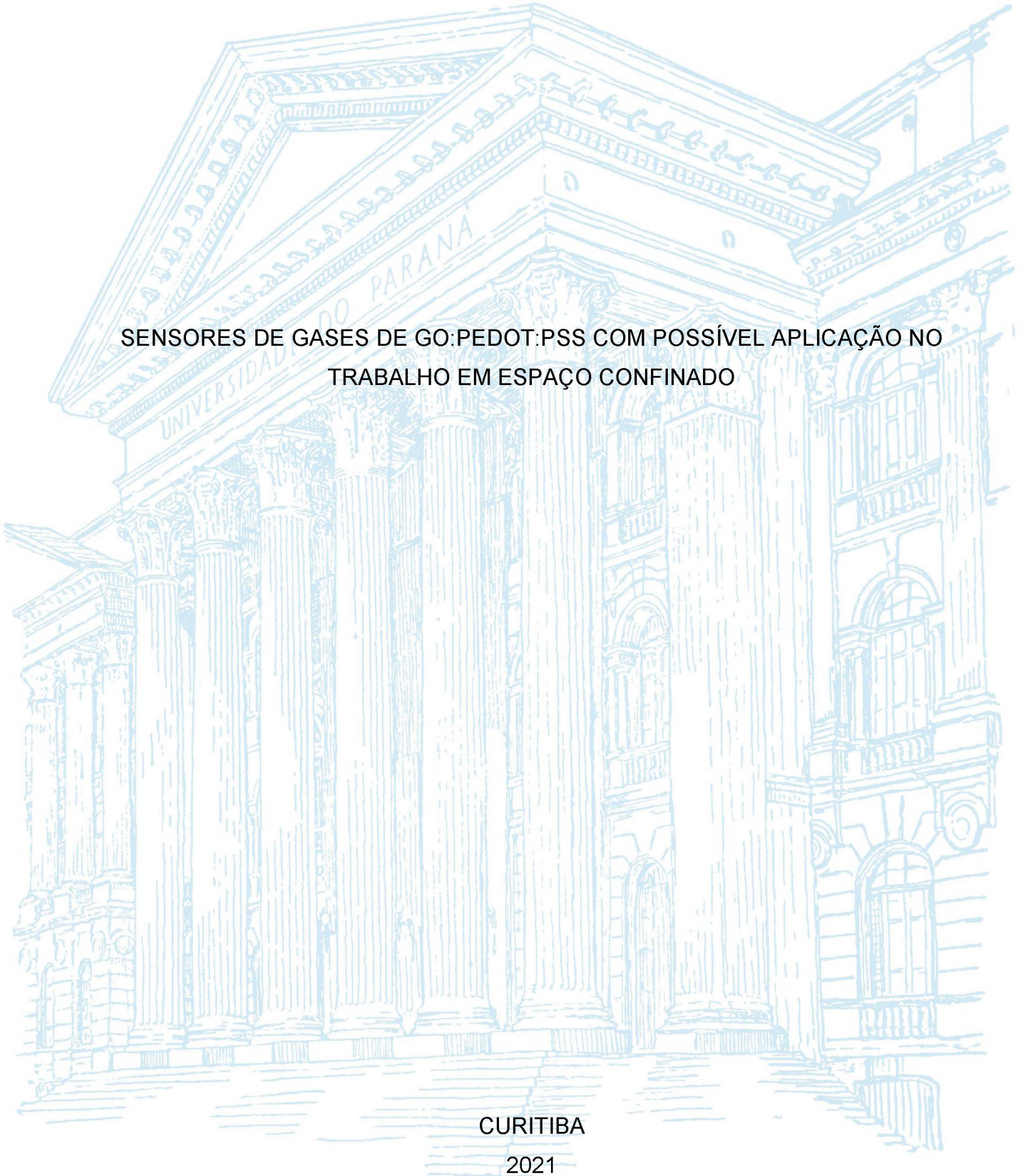
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEILA SELEME MARIANO ALVES

SENSORES DE GASES DE GO:PEDOT:PSS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO NO  
TRABALHO EM ESPAÇO CONFINADO

CURITIBA

2021



LEILA SELEME MARIANO ALVES

SENSORES DE GASES DE GO:PEDOT:PSS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO NO  
TRABALHO EM ESPAÇO CONFINADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A474s

Alves, Leila Seleme Mariano

Sensores de gases de GO:PEDOT:PSS com possível aplicação no trabalho em espaço confinado [recurso eletrônico] / Leila Seleme Mariano Alves. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

Orientador: Lucimara Stolz Roman .

1. Gases. 2. Gases - Absorção e adsorção. 3. Nanoestruturação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 533

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

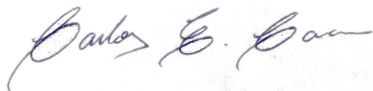
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LEILA SELEME MARIANO ALVES** intitulada: **Sensores de gases de GO:PEDOT:PSS com possível aplicação no trabalho em espaço confinado**, sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 07 de Outubro de 2021.



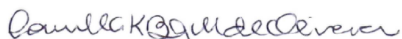
LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Presidente da Banca Examinadora



CARLOS EDUARDO CAVA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)



LEANDRO BENATTO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTINS DE OLIVEIRA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço minha orientadora Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman por me aceitar como orientanda e por sua excelente orientação, pelo tempo disposto e pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores doutores das bancas de defesa da tese, exame de qualificação e defesa de projeto: Camilla Karla B. Q. M. de Oliveira, Carlos Eduardo Cava, Carolina F. de Matos, José Pedro M. Serbena, Leandro Benatto, Marcelo Eising e Marilda Munaro. Agradeço pelo tempo, auxílio no andamento do trabalho, correções e sugestões de melhoria.

A toda equipe do Grupo de Química de Materiais(GQM), pela apoio através do desenvolvimento e disponibilização de materiais, pela disponibilização de equipamentos, à prof. Dra. Camilla Karla B. Q. M. De Oliveira pela microscopia AFM, à Ma. Maria Karolina Ramos pela microscopia MEV e pelos difratogramas DRX, ao MackGraphe - Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias e ao prof. Dr. Sergio Humberto Domingues pelas medidas de Espetroscopia Raman, ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos UFPR pelas medidas de perfilometria, ao Laboratório Multiusuário DRXM com apoio do Grupo de Síntese Inorgânica – UFPR pelas medidas de UV-VIS-NIR.

Ao Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) e toda sua equipe, em especial aos colegas Marcelo, Matheus e Leandro pelo incentivo, ajuda e amizade.

À minha família, sobretudo ao meu pai Luiz Carlos e ao meu marido Rafael, que me incentivaram e apoiaram durante todo este período.

À Universidade Federal do Paraná, ao programa PIPE – Engenharia e Ciência dos Materiais, ao CNPq, ao SISNANO2.0, à CAPES e FINEP/CT-INFRA, e ao INCT Nanocarbono pelo aporte financeiro e por proporcionar condições de ensino e pesquisa.

A todos que me apoiaram muito obrigada!

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver sensores de gases com possível aplicação no espaço confinado utilizando polímeros como camada ativa. As camadas ativas estudadas foram o compósito óxido de grafeno : poli(3,4-etilenodioxitiofeno) : poli(4-sulfonato de estireno) (GO:PEDOT:PSS) em diferentes proporções, o PEDOT disperso em água e o GO:PEDOT. O compósito GO:PEDOT:PSS apresenta maior volume de material isolante (90% a 99% de GO) e menor volume de material condutor (1% a 10% de PEDOT:PSS). As camadas ativas foram caracterizadas eletricamente, morfologicamente e opticamente. Os sensores produzidos foram expostos ao vapor de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) e ao vapor de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), a resistência elétrica foi medida em tempo real, posteriormente foi calculada sua resposta. As maiores respostas ocorreram na detecção do vapor de metanol sendo este o gás utilizado para medidas elétricas complementares e cálculo de isotermas. Os sensores com camada ativa PEDOT e GO:PEDOT obtiveram baixa resposta devido à características morfológicas dos filmes produzidos, o GO:PEDOT:PSS 3% obteve a maior resposta entre os materiais estudados, este material foi nanoestruturado através de agitação magnética e sonicação gerando o GO:PEDOT:PSSnano 3%. O nanoestruturamento otimizou a detecção de gases, aumentou a resposta em 2,5x e sua morfologia apresentou características relevantes. Foi realizada análise por Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e os resultados corroboraram o comportamento observado na caracterização elétrica. Foram calculadas isotermas de adsorção através do modelo de Freundlich onde verificou-se que somente o GO:PEDOT: PSSnano 3% apresentou adsorção favorável. Todos os resultados deste estudo demonstram a dependência entre superfície, adsorção e sinal de resposta e que sensores com GO:PEDOT:PSS podem ser aplicados ao espaço confinado.

Palavras-chave: Espaço confinado. Sensor de gases. GO:PEDOT:PSS. Nanoestruturamento.

## ABSTRACT

The objective of this work was to develop gas sensors with possible application in confined space using polymers as active layer. The active layers studied were the composite graphene oxide : poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(4-styrene sulfonate) (GO:PEDOT:PSS) in different proportions, PEDOT dispersed in water and GO:PEDOT. The GO:PEDOT:PSS composite has a higher volume of insulating material (90% to 99% GO) and a lower volume of conductive material (1% to 10% PEDOT:PSS). The active layers were characterized electrically, morphologically and optically. The produced sensors were exposed to ethanol vapor ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) and methanol vapor ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), the electrical resistance was measured in real time, then response was calculated. The highest responses occurred in the detection of methanol vapor, which is the gas used for complementary electrical measurements and isotherms calculation. The sensors with active layer PEDOT and GO:PEDOT obtained low response due to the morphological characteristics of the films produced, GO:PEDOT:PSS 3% obtained the highest response among the studied materials, this material was nanostructured through magnetic stirring and sonication generating the GO:PEDOT:PSSnano 3%. Nanostructuring optimized gas detection, increased the response by 2.5x and its morphology showed relevant characteristics. Analysis by Density Functional Theory (DFT) was performed and the results corroborated the behavior observed in the electrical characterization. Adsorption isotherms were calculated using the Freundlich model where only GO:PEDOT:PSS showed favorable adsorption. All results of this study demonstrate the dependence between surface, adsorption and response signal and that sensors with GO:PEDOT:PSS can be applied to confined space.

Keywords: Confined space. Gas sensor. GO:PEDOT:PSS. Nanostructuring.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DIDÁTICA DE MATERIAIS ALÓTROPOS DO CARBONO - FOLHA DE GRAFENO, FULERENOS, NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFITE _____	17
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEUS GRUPOS FUNCIONAIS _____	18
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT _____	18
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEDOT E SUAS ESPÉCIES NEUTRA, POLARONICA E BIPOLARONICA _____	19
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS _____	20
FIGURA 6 - CURVAS CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA E SENSITIVIDADE APLICADAS A SENSORES DE GASES _____	22
FIGURA 7 - PROPORÇÕES DE GO E DE PEDOT:PSS UTILIZADAS PARA PRODUIR OS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS _____	29
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS _____	31
FIGURA 9 - ETAPAS PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS POR FOTOLITOGRAFIA _____	33
FIGURA 10 - DEPOSIÇÃO DE CAMADAS ATIVAS AQUOSAS SOBRE ELETRODOS ATRAVÉS DE GOTEJAMENTO _____	34
FIGURA 11 - EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE SENSORES _____	35
FIGURA 12 - RESPOSTA DE DISPOSITIVOS À EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE ETANOL E METANOL _____	40
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DIDÁTICA DA INVERSÃO DE CURVAS DE DETECÇÃO DE GASES PARA MATERIAIS COM PSS E MATERIAIS SEM PSS _____	41
FIGURA 14 - IMAGENS DE MEV E AFM PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR PEDOT E GO:PEDOT _____	43
FIGURA 15 - IMAGENS DE MEV PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS EM DIFERENTES PROPORÇÕES _____	45

FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS _____	47
FIGURA 17 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS _____	48
FIGURA 18 - RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% AO VAPOR DE METANOL _____	49
FIGURA 19 - ANGULO DE CONTATO DO GO:PEDOT:PSS 3% E DO GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	50
FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS PELOS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	51
FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV E AFM PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS PELOS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	52
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	53
FIGURA 23 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	54
FIGURA 24 - ESPECTRO RAMAN PARA O FILME DE GO:PEDOT:PSS 3% EM QUATRO DIFERENTES REGIÕES _____	55
FIGURA 25 - ESPECTRO RAMAN PARA O FILME DE GO:PEDOT:PSSnano 3% EM QUATRO DIFERENTES REGIÕES _____	56
FIGURA 26 - ESPECTRO RAMAN PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	57
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	59
FIGURA 28 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	60
FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	61
FIGURA 30 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS DISPOSITIVOS _____	64
FIGURA 31 - RESPOSTA DOS SENSORES PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE METANOL _____	65

FIGURA 32 -RESISTÊNCIA DOS SENSORES PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE METANOL PARA OBTENÇÃO DA SENSITIVIDADE _____	66
FIGURA 33 -AJUSTE LINEAR DE LOG DE $\left(\frac{r}{r_0}\right)$ X LOG $C_{EQ}$ PARA O CÁLCULO DO MODELO DE FREUNDLICH _____	68
FIGURA 34 -MODELO DE INTERAÇÃO ENTRE METANOL E GO, PEDOT E PSS _ _____	70
FIGURA 35 -INTERAÇÃO ENTRE METANOL E GO, PEDOT E PSS _____	71

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - MEDIDAS ELÉTRICAS REALIZADAS PARA DIFERENTES GASES E DIFERENTES CAMADAS ATIVAS _____	38
QUADRO 2 - RESPOSTA MÉDIA, DESVIO PADRÃO E TEMPO DE RESPOSTA DE DISPOSITIVOS AOS VAPORES DE ETANOL E METANOL ____	40
QUADRO 3 - MEDIDAS DE ESPESSURA, RESISTÊNCIA INICIAL E RESISTIVIDADE DAS CAMADAS ATIVAS _____	43
QUADRO 4 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	61
QUADRO 5 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3% _____	62
QUADRO 6 - COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO “R <sup>2</sup> ” PARA OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH _____	67
QUADRO 7 - LIMITE DE DETECÇÃO E CONSTANTES CALCULADAS PELO MODELO DE FREUNDLICH _____	69

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

GO	– Óxido de grafeno
PEDOT	– Poli(3, 4 – etilenodioxitiofeno)
PSS	– Poli(4 – sulfonato de estireno)
PANI	– Polianilina
NTC	– Nanotubos de carbono
PT	– Politiofeno
DMMP	– Dimetil metilfosfonato
rGO	– Óxido de grafeno reduzido
UL - GO	– Óxido de grafeno ultralargo
UV-VIS-NIR	– Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível
AFM	– Microscopia de Força Atômica
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	– Difractometria de Raio-X
UV	– Ultravioleta
DiNE	– Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados
GQM	– Grupo de Química de Materiais
ITO	– Óxido de Índio-Estanho
$\theta$	– Grau de recobrimento da superfície
$\rho$	– Resistividade elétrica
Å	– Angstrom
$\Omega$	– Ohm
ppm	– Partículas por milhão
atm	– Atmosfera
$\sigma$	– Desvio padrão

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b>	<b>13</b>
1.1	INTRODUÇÃO AO TEMA	13
1.2	O PROBLEMA DA PESQUISA E OS OBJETIVOS	13
1.3	JUSTIFICATIVA	14
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>15</b>
2.1	TRABALHO NO ESPAÇO CONFINADO	15
2.2	ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	16
2.3	O PEDOT E O PEDOT:PSS	18
2.4	COMPÓSITO GO:PEDOT:PSS E GO:PEDOT	21
2.5	SENSORES DE GASES	22
2.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	CAMADA ATIVA	28
3.2	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS	30
3.3	FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS	32
3.4	SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES	34
3.5	MEDIDAS ELÉTRICAS REALIZADAS	36
<b>4.</b>	<b>ANÁLISE DE RESULTADOS</b>	<b>39</b>
4.1	RESPOSTA DOS DISPOSITIVOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PEDOT:PSS NO COMPÓSITO	39
4.2	ESPESSURA DA CAMADA ATIVA	41
4.3	COMPÓSITOS PEDOT E GO:PEDOT	43
4.3.1	Imagens de MEV e AFM	43
4.3.2	Análise das camadas ativas de PEDOT e GO:PEDOT	44
4.4	COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS	45
4.4.1	Imagens de MEV para os compósitos de GO:PEDOT:PSS	45
4.4.2	Espectrofotometria UV-VIS-NIR	47
4.5	EFEITO DO NANOESTRUTURAMENTO NO COMPÓSITO GO:PEDOT:PSS 3%	48
4.5.1	Espessura	49
4.5.2	Método do ângulo de contato	50

4.5.3	Imagens de microscopia óptica, MEV e AFM	51
4.5.4	Espectrofotometria UV-VIS-NIR	53
4.5.5	Espectroscopia Raman	54
4.5.6	Difração de Raio-X	58
4.5.7	Influência da umidade e da temperatura no compósito GO:PEDOT:PSSnano 3%	60
4.5.8	Análise das camadas ativas de GO:PEDOT:PSS e de seu nanoestruturamento	62
4.6	DEGRADAÇÃO CAUSADA POR TEMPERATURA	63
4.7	SENSITIVIDADE E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	65
4.8	ANÁLISE TEÓRICA	69
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>74</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

### 1.1 INTRODUÇÃO AO TEMA

O trabalho em espaço confinado é comum a diversos setores da economia e possui riscos majorados devido a baixa ventilação e dificuldade de mobilidade, locais caracterizados como espaços confinados são por exemplo silos de grãos, caixas d'água, tanques de armazenamento de combustível, entre outros. Os riscos neste tipo de trabalho geralmente são subestimados e muitas vezes não são observados.

Para aumentar a segurança do trabalhador podem ser utilizados sensores de gases, que são componentes importantes de medição e controle ao detectarem riscos que geralmente não são observados. Estes sensores podem funcionar através de mecanismos eletroquímicos, ópticos e de massa, adsorvendo ou absorvendo gases.

Neste estudo almeja-se desenvolver sensores de gases com possível aplicação a espaços confinados, identificando e mensurando o mecanismo de interação dos gases estudados com o sensor desenvolvido. É esperado também que este sensor possua baixo custo e boa aplicabilidade, com bom tempo de resposta e repetitividade. Com a utilização deste sensor propõe-se a detecção antecipada de gases em espaço confinado evitando a exposição do trabalhador a ambientes que apresentem risco à vida.

### 1.2 O PROBLEMA DA PESQUISA E OS OBJETIVOS

O problema abordado neste estudo é a detecção de gases e vapores que são comuns no espaço confinado. Devido a característica do ambiente (baixa ventilação) frequentemente ocorre o acúmulo de gases gerando uma atmosfera que apresenta risco à vida. Os acidentes e mortes ocupacionais ocorridos neste tipo de trabalho devido à presença de gases poderiam ser evitados com a utilização de sensores.

Para este trabalho, o objetivo é desenvolver um sensor de gás com a utilização de filmes finos de GO:PEDOT:PSS, visando adequar as propriedades do filme à possível detecção de gases em trabalhos em espaço confinado, entendendo o mecanismo de transporte eletrônico do polímero.

Com base nos estudos já publicados e na necessidade apresentada, para chegar ao objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização elétrica, óptica e morfológica do filme utilizado;
- Verificar o tempo de recuperação do sensor;
- Realizar testes na melhor camada ativa para verificar o impacto na resposta, no tempo de resposta e tempo de recuperação, dos fatores:
  - Exposição à umidade do ar;
  - Variação de temperatura.
- Realizar testes com variação da concentração de gás para calcular a sensibilidade do sensor e gerar isotermas de adsorção utilizando o modelo de Freundlich;
- Estudar o fenômeno observado, buscando sua melhor interpretação e explicação.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

O trabalho em espaço confinado, tão presente no cotidiano, várias vezes é desatendido ou até abandonado, ficando esquecido ao se tratar da segurança do trabalhador. O risco deste tipo de trabalho é intrínseco e dificilmente pode ser anulado, mas deve ser identificado e contornado. A falta de cuidado ou a não percepção do risco torna este tipo de acidente atual, geralmente ocasiona óbitos nestes ambientes devido ao despreparo e subestimação do risco <sup>1;2</sup>.

O compósito GO:PEDOT:PSS é sensível a gases presentes nos trabalhos em espaço confinado como, por exemplo, etanol e metanol <sup>3; 4</sup>, mas, este material precisa ser talhado para a detecção de gases nestes ambientes. Usualmente os compósitos de GO:PEDOT:PSS possuem grande volume de PEDOT:PSS com menores volumes de GO, neste estudo ocorre o inverso. Utiliza-se grande volume de GO com pequenos volumes de PEDOT:PSS, melhorando a viabilidade econômica do compósito GO:PEDOT:PSS. Assim, são necessários estudos para aprimorar os filmes de GO:PEDOT:PSS aplicados em sensores buscando a proporção ótima de mistura e estudando processos de nanoestruturação, objetivando resultados melhores quanto a tempo de resposta, tempo de recuperação, estabilidade e repetitividade.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 TRABALHO NO ESPAÇO CONFINADO

O espaço confinado é definido como:

(...) qualquer área ou ambiente não projetado para ocupação humana contínua, que possua meios limitados de entrada e saída, cuja ventilação existente é insuficiente para remover contaminantes ou onde possa existir a deficiência ou enriquecimento de oxigênio<sup>5</sup>.

Os espaços confinados podem ser encontrados em vários setores da economia como indústrias, agricultura, construção, saneamento, entre outros. Os riscos encontrados em postos de trabalho comuns são agravados em espaços confinados devido à dificuldade de mobilidade e à ventilação insuficiente. O trabalho nestes espaços muitas vezes inclui a utilização de produtos químicos, risco de incêndios, gases, fumos, pó, baixa visibilidade, riscos estruturais, riscos de colapso de barreiras, excesso de ruído, radiação ionizante e não ionizante, temperaturas extremas, risco biológico, choque elétrico, entre outros. Além dos riscos físicos, existem os riscos psicossociais como ansiedade, fobia e medo de acidentes<sup>6</sup>.

As mortes ocupacionais ocorridas em espaço confinado são significativas, dados estatísticos mostram que na Austrália, Estados Unidos e Canadá a taxa de morte por 100 mil habitantes é de 0,05, 0,07 e 0,07 respectivamente<sup>7</sup>. Segundo dados do Ministério do Trabalho e Emprego referentes a acidentes de trabalho em 2019 ocorreram 598.901 acidentes de trabalho no Brasil, destes 2.184 resultando em morte gerando a taxa de aproximadamente 3,65 mortes por 100 mil habitantes<sup>8</sup>. Estima-se que 85% dos acidentes em espaço confinado poderiam ter sido evitados, o maior problema nestes ambientes é que o risco muitas vezes não é percebido pelo trabalhador ou então é subestimado<sup>6; 9; 10; 11</sup>. Muitos gases tóxicos estão presentes no trabalho em espaço confinado podendo já estar presentes no ambiente ou serem liberados pela volatilização de produtos químicos.

Diversos gases são encontrados em espaço confinado: em tanques de combustível ocorre a exposição ao CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (etanol), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (benzeno) e outros produtos presentes nos combustíveis, nos silos para armazenamento de grãos a fermentação dos grãos pode ocorrer pela presença excessiva de umidade gerando

ambientes tóxicos ou explosivos com gases como CO (monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), CH<sub>4</sub> (metano), CH<sub>3</sub>OH (metanol), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (propanol) e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (butanol) <sup>12</sup>, em serviços de impermeabilização de caixas d'água os gases e vapores gerados variam de acordo com os produtos utilizados.

## 2.2 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

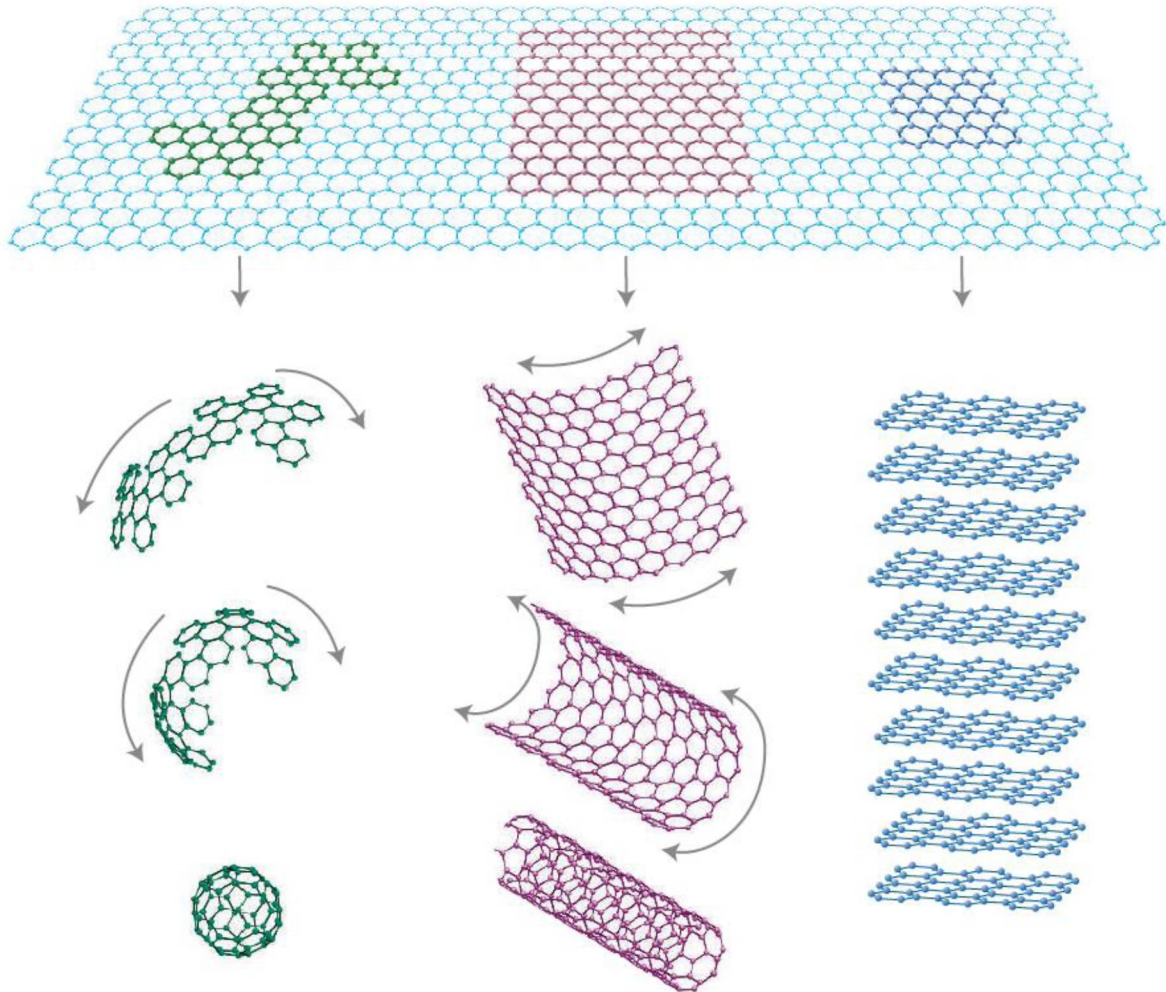
O carbono é um elemento abundante na natureza que possui grande importância devido a sua propriedade que permite formar ligações entre diversos outros elementos naturais, além de realizar ligações covalentes entre seus átomos. Pode formar materiais de diversas formas, devido a diferentes configurações estruturais chamadas de alotropia, o que geram materiais com propriedades diferentes, como exemplo o diamante, o grafite, o grafeno, nanotubos de carbono, entre outros (FIGURA 1) <sup>13; 14; 15; 16</sup>.

Dentre estas estruturas citadas, cabe destacar o grafeno que é caracterizado por ser uma camada bidimensional (2D) plana, composta de átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup> em estrutura hexagonal, com ligações σ entre átomos do plano e afastamento de 1,42 Å entre átomos de carbono. <sup>13; 14; 17</sup>.

Uma forma de alterar as propriedades do grafeno é realizando a oxidação do grafite com posterior esfoliação obtendo-se o óxido de grafeno (GO). O Método de Hummers é a forma mais tradicional utilizada para obter o GO empregando em sua rota química o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico), o NaNO<sub>3</sub> (nitrato de sódio) e o KMnO<sub>4</sub> (permanganato de potássio) <sup>18; 19</sup>.

Para melhorar a rota de obtenção do GO e para ajustar propriedades deste material são realizados estudos que utilizam como base o método de Hummers e desenvolvem modificações para melhorar as propriedades do GO de acordo com as necessidades em sua futura utilização, também desenvolvem modificações que deixam a rota de obtenção mais simples e/ou menos tóxica <sup>18; 20; 21; 22</sup>.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DIDÁTICA DE MATERIAIS ALÓTROPOS DO CARBONO - FOLHA DE GRÁFENO, FULERENOS, NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFITE

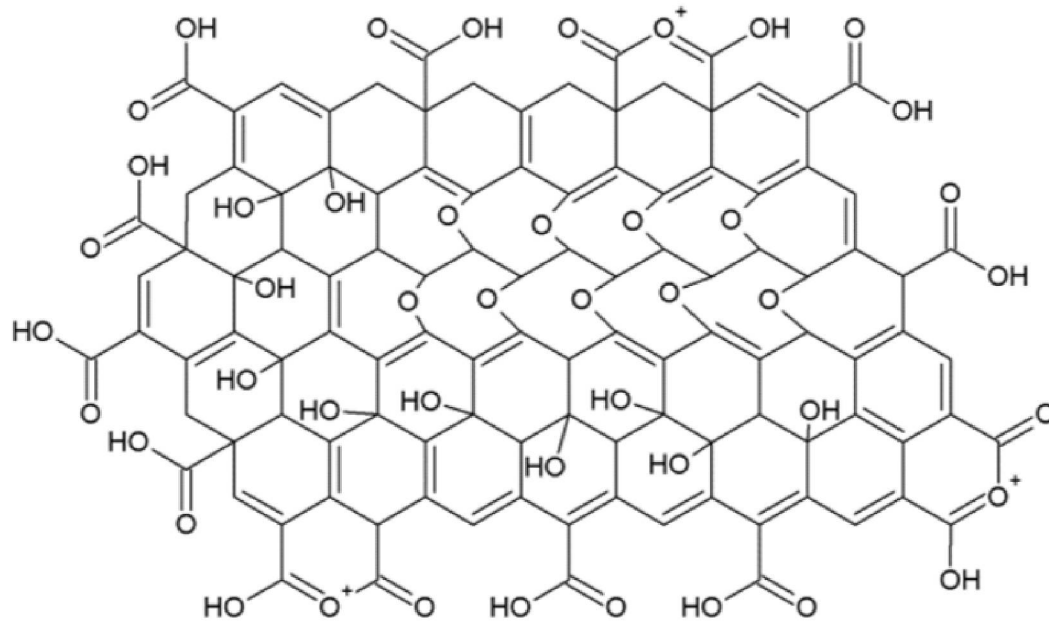


FONTE: GEIN e NOVOSELOV (2010) <sup>1/</sup>

LEGENDA: Folha de grafeno e da esquerda para direita: fulerenos (0D), nanotubo (1D), ou camadas de grafite (3D).

O GO possui propriedades diferentes do grafeno cristalino. O GO é isolante porque em sua oxidação são gerados defeitos em sua estrutura, com ligações de ácidos carboxílicos, hidroxilas, cetonas, epóxidos e água adsorvida em sua superfície. Assim, na oxidação a estrutura planar com hibridização  $sp^2$  passa a ter regiões de estrutura distorcida com hibridização  $sp^3$ , tornando-se rugosa e com dobras e a mobilidade eletrônica é reduzida <sup>13; 23</sup>. Este efeito funcionaliza o GO e já foi verificado através de Microscopia de Tunelamento <sup>24</sup>. A FIGURA 2 contém a representação da estrutura do GO e seus grupos funcionais.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEUS GRUPOS FUNCIONAIS



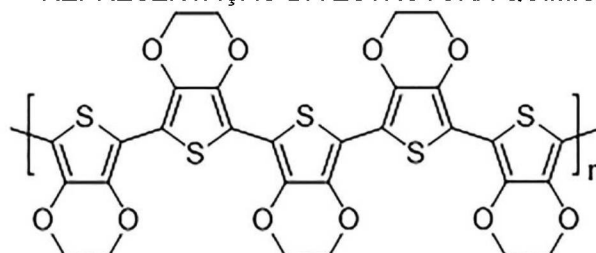
FONTE: Adaptado de DOS SANTOS (2012) <sup>13</sup>

Uma rota interessante para obtenção do GO é apresentada no estudo de Mehl *et al* (2014)<sup>25</sup> onde o grafite foi oxidado utilizando o método de Hummers modificado acompanhando de esfoliação mecânica em água através de ultrassom e centrifugação resultando no GO disperso em água <sup>25; 26; 27</sup>. A rota desenvolvida é viável economicamente com alto rendimento e boa qualidade estrutural, por estes motivos o GO gerado através desta rota é interessante para utilização neste estudo.

### 2.3 O PEDOT E O PEDOT:PSS

O poli(3,4 – etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um polímero condutor que possui promissora aplicação em diversos dispositivos, isto porque suas características são atrativas apresentando boa transmitância óptica, estabilidade térmica e alta condutividade <sup>28; 29; 30; 31; 32</sup>, sua estrutura química é apresentada na FIGURA 3.

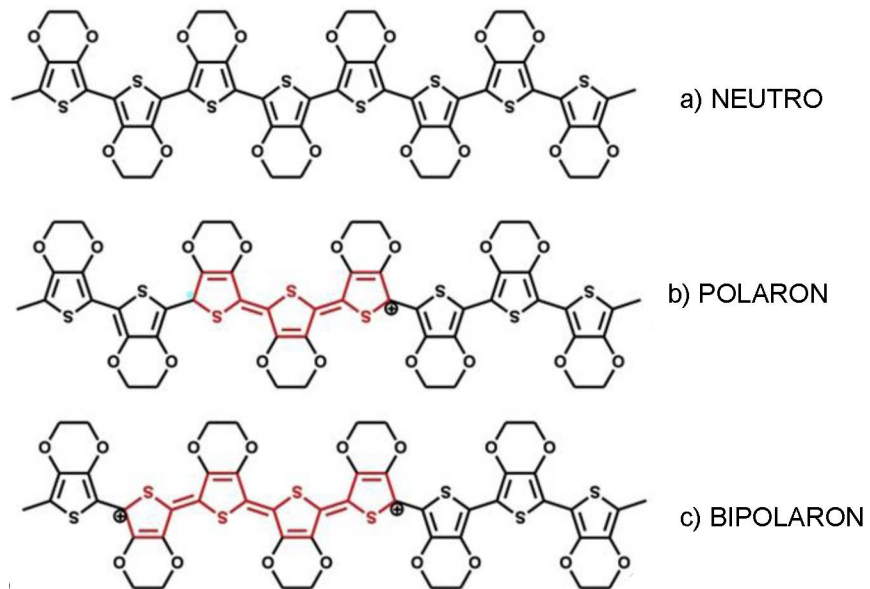
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT



FONTE: Adaptado de SONG *et al* (2021) <sup>33</sup>

O PEDOT pode possuir em sua estrutura cadeias neutras, polarônicas e bipolarônicas (FIGURA 4). Por definição o portador de corrente em redes iônicas de cristais é o pólaron ao invés do elétron da banda de condução, no PEDOT o polaron forma-se quando um elétron é removido da cadeia conjugada do PEDOT e quando de dois elétrons são removidos forma-se o bipolaron<sup>30; 34</sup>. Estas estruturas podem ser detectadas através de Espectrofotometria de Absorção Ultravioleta - Visível Infravermelho Próximo (UV-VIS-NIR) por bandas em comprimentos de onda de aproximadamente 600 nm, 800 nm e 1200 nm respectivamente<sup>35; 36</sup>.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PEDOT E SUAS ESPÉCIES NEUTRA, POLARONICA E BIPOLARONICA



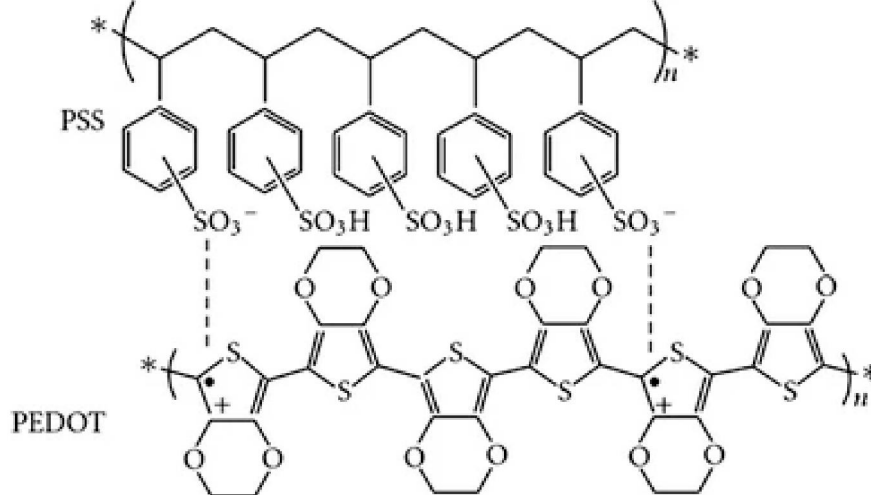
FONTE: Adaptado de BONTAPALLE e VARUGHESE (2020)<sup>36</sup>

LEGENDA: PEDOT em a) estado neutro, b) com um elétron removido de sua cadeia conjugada formando um polaron, e c) com dois elétrons removidos de sua cadeia conjugada formando um bipolaron.

Este polímero possui natureza hidrofóbica com baixa solubilidade em solventes polares. Estudos diversos buscam aumentar a solubilidade deste polímero em solventes polares e como estratégia utilizam diferentes moléculas para produzir partículas de PEDOT menores, assim conseguem melhorar a estabilidade coloidal do polímero aumentando a transmitância e diminuindo a espessura deste material quando aplicado à filmes finos<sup>30; 31; 34</sup>. Usualmente os processos de polimerização do PEDOT duram muitas horas e geram materiais com quantidade relativamente alta de resíduos metálicos, estes resíduos prejudicam a condutividade do polímero<sup>37; 38; 39; 40; 41</sup>.

Outra forma de dispersar o PEDOT em água é utilizando o poli(estirenosulfonato) (PSS) gerando o PEDOT:PSS, sendo esta a polimerização mais conhecida deste material e disponível em versão comercial. Neste processo o PEDOT é dopado através de oxidação pelo PSS perdendo elétrons da sua banda de valência para o PSS, a banda fica semipreenchida e o PEDOT:PSS (FIGURA 5) torna-se um condutor do tipo-p (por buracos) <sup>32; 42</sup>.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS



FONTE: Adaptado de SUN *et al* (2015) <sup>32</sup>

O PEDOT:PSS forma uma estrutura casca-caroço com o caroço em PEDOT e a casca em PSS. A conformação e dimensões desta estrutura, especialmente a casca, ditam a condutividade do filme <sup>43; 44</sup>.

É muito comum a utilização do PEDOT:PSS como eletrodo em dispositivos fotovoltaicos orgânicos em substituição ao óxido de índio-estanho (ITO) sendo as maiores vantagens nesta utilização o aumento da flexibilidade, a diminuição do custo e da toxicidade. A partir da utilização do PEDOT:PSS em dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram desenvolvidos diversos estudos gerando compósitos buscando melhorar a eficiência e o custo destas células <sup>45; 46; 47; 48</sup>.

A utilização tanto do PEDOT quanto do PEDOT:PSS em dispositivos sensores é de grande interesse devido às suas características elétricas e estabilidade <sup>29</sup>.

## 2.4 COMPÓSITO GO:PEDOT:PSS E GO:PEDOT

Ao adicionar pequenas proporções de PEDOT:PSS em uma dispersão aquosa de GO foram obtidos compósitos com boa estabilidade e uniformidade, sendo realizados estudos com aplicações em células fotovoltaicas orgânicas, apresentando vantagens quando comparada a utilização do PEDOT:PSS sem adições<sup>45; 49; 50</sup>.

A utilização deste compósito como camada de transporte de buracos em células solares com perovskita demonstrou desempenho superior quando comparado a utilização de PEDOT:PSS e apontou diferentes resultados a partir de diferentes sistemas de produção do compósito. A utilização do compósito aumentou a estabilidade em condições atmosféricas, aumentou a durabilidade da perovskita e diminuiu a resistência em série, apontando benefícios na utilização deste compósito<sup>49</sup>.

Quando o compósito GO:PEDOT:PSS foi utilizado para fabricar eletrodos transparentes em células solares orgânicas a eficiência de conversão de energia foi superior a eficiência obtida com eletrodos com PEDOT:PSS. Foi possível observar que o compósito mesmo contendo grande quantidade de material isolante (GO) apresentou melhor resultado que utilizando somente material condutor, o que foi atribuído a um efeito sinérgico entre os compostos conforme verificado na análise morfológica<sup>51</sup>.

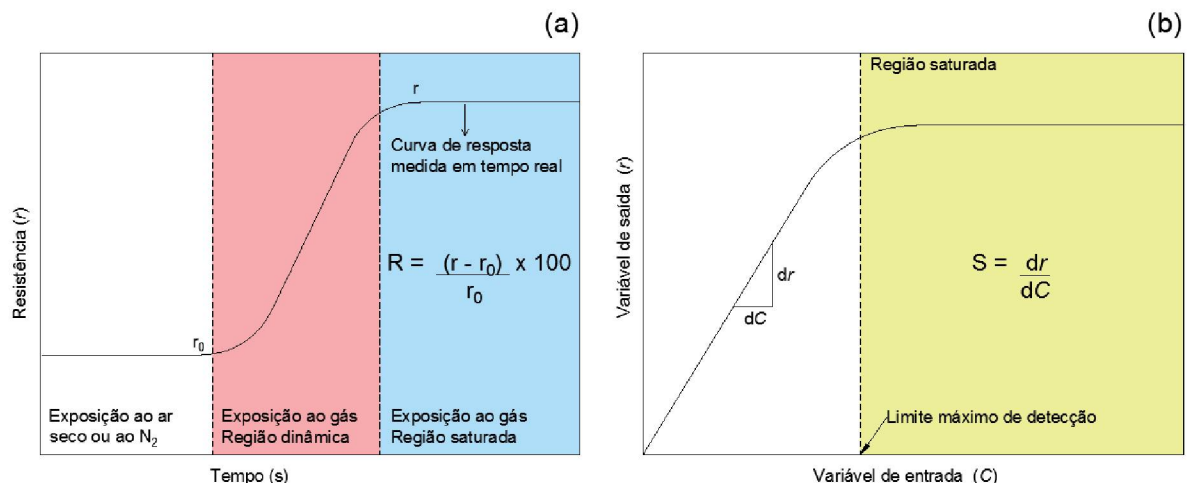
Além das células solares com polímeros foi demonstrada maior eficiência na utilização deste compósito em diodos emissores de luz altamente eficientes com a utilização de polímeros, o que é associado ao aprimoramento da mobilidade de buracos e à diminuição de extinções e recombinações que ocorriam entre o polímero de ligação x camada composta x camada ativa<sup>50</sup>. Uma forma barata e simples de se obter o compósito GO:PEDOT:PSS é a partir da mistura direta destes componentes, conforme Borges *et al* (2019)<sup>45</sup>.

Os bons resultados observados pela adição do GO ao PEDOT:PSS<sup>45; 49; 50; 51; 52; 53</sup> tornaram interessante a investigação de resultados quando adicionado o GO ao PEDOT. Estudos demonstram que este material pode ser utilizado para melhorar propriedades de variadas aplicações como biosensores, eletrodos e supercapacitores<sup>54; 55; 56; 57</sup>.

## 2.5 SENSORES DE GASES

Em atenção à saúde humana e o prejuízo à saúde causado pela poluição, existe interesse em sensores de gases que realizem medição em tempo real <sup>58</sup>. Fatores importantes no estudo de sensores de gases são intrinsecamente ligados à sua camada ativa ditando sua seletividade, resposta, sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação. Os sensores de gases que possuem camada ativa fundada em reações químicas (estudo deste trabalho) geram uma resposta (FIGURA 6 - a) em tempo real na forma de um sinal elétrico amplificado. A variação desta resposta varia com os materiais e gases utilizados. Esta interação pode ocorrer através de adsorção física ou química (interação de superfície), ou por absorção (interação de volume).

FIGURA 6 - CURVAS CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA E SENSITIVIDADE APLICADAS A SENSORES DE GASES



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Curva característica de (a) respostas aplicada a sensores de gases, e curva característica de (b) sensibilidade aplicada a sensores de gases.

Neste estudo a resposta é obtida calculando a porcentagem da variação da resistência do sensor de gás <sup>59</sup> e a medição é feita em tempo real. Assim, pode-se descrever a equação (1) da resposta como:

$$R = \frac{r - r_0}{r_0} \times 100 \quad (1)$$

onde:

$R$  = Resposta

$r_0$  = Resistência inicial do sensor

$r$  = Resistência durante a exposição ao gás

A relação entre a concentração de gás e o sinal de resposta pode ser verificada através da curva de calibração <sup>60</sup> (FIGURA 6 - b). Para construir esta curva é necessário coletar diversos dados de entrada (concentração de gás) e saída (resistência elétrica). A inclinação da curva de calibração é a sensibilidade do sensor e pode ser descrita pela equação (2) <sup>60, 61</sup>, quanto maior a sensibilidade do sensor maior será a alteração da variável de saída em consequência da alteração da variável de entrada.

$$S = \frac{dr}{dC} \quad (2).$$

onde:

$S$  = Sensitividade

$r$  = Resistência durante a exposição ao gás

$C$  = Concentração do gás

Outros parâmetros a serem observados em sensores de gás são: tempo de resposta – tempo que o sensor leva para atingir 90% da resistência final após a exposição ao gás; e tempo de recuperação – tempo que o sensor leva para retornar à 90% da resistência inicial após a cessão de exposição ao gás <sup>59, 62, 63</sup>. Valores de resposta, tempos de resposta e recuperação satisfatórios são definidos de acordo com a finalidade do sensor, para o trabalho em espaço confinado a resposta é boa quando causa uma variação clara no parâmetro analisado, com valores a partir de 10%, os tempos de resposta e recuperação são bons quando são inferiores a 120s.

Os mecanismos de funcionamento mais encontrados para detecção de gases são sensores eletroquímicos, sensores de massa e sensores ópticos <sup>64, 65</sup>. Todo tipo de sensor possui limitações: sensores eletroquímicos podem consumir muita energia e não são recomendados a ambientes que podem comprometer o funcionamento do sensor devido à sua eletrônica, como exemplo cabines primárias subterrâneas que possuem alto campo eletromagnético <sup>66</sup>, sensores de massa são limitados a óxidos, sensores mecânicos necessitam de circuitos complexos e podem ser afetados pela temperatura, sensores ópticos podem apresentar problemas com seletividade ou integrabilidade <sup>64</sup>. Em sensores de gases fabricados usando processos de sistema micro-eleto-mecânico foi observada boa estabilidade térmica e durabilidade <sup>58</sup>.

Para desenvolver sensores de gases a utilização de polímeros é amplamente estudada, isto porque existem diversos polímeros com respostas

diferentes a gases diferentes, sendo possível desenvolver sensores para aplicações específicas. Jubinville *et al* (2017)<sup>64</sup> demonstraram, utilizando um sensor óptico para detecção de gases, que cada polímero pode ser mais adequado a um gás específico. Neste tipo de dispositivo o polímero ditou a seletividade, pois sua camada ativa sofreu expansão por adsorver o gás testado, modificando os dados de leitura do sensor, sendo que a quantidade adsorvida e a expansão variaram de acordo com o gás e com o polímero utilizado <sup>64</sup>.

Quando estudados sensores eletroquímicos, um polímero amplamente utilizado é a polianilina (PANI) e compósitos utilizando PANI. Quando associada aos nanotubos de carbono (NTC) com diferentes dopagens consegue-se um sensor de gás com ótima resposta a detecção de amônia. A utilização deste compósito proporcionou maior estabilidade ao sensor e a resposta foi melhorada através de dopagem com diferentes elementos químicos <sup>65</sup>. Em um sensor de gases com mecanismo tipo condensador interdigitado com a utilização de um filme fino de estanato de zinco ( $Zn_2SnO_4$ ) foi constatado que a capacitância do dispositivo aumentou linearmente com a concentração de gases, neste caso o CO <sup>67</sup>.

Além do próprio polímero deve-se estudar a estrutura dos materiais utilizados porque a geometria influencia as propriedades de sensores de gases. Quando utilizadas nanopartículas e nanotubos de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em sensores de gases este material mostrou resposta a gases redutores, mas os sensores que utilizaram nanotubos tiveram resultados 5 vezes melhores que os sensores produzidos com as nanopartículas, demonstrando a influência da estrutura do material utilizado <sup>68</sup>.

Uma forma de melhorar a qualidade de resposta do sensor é utilizando dopantes. Ao utilizar óxido de zinco (ZnO) no formato de micro-hastes e ZnO dopado com prata (Ag) no formato de nanofios, para utilização como sensor de etanol, observou-se que o dopante aumentou significativamente o desempenho do sensor de gás quando comparado ao ZnO puro. O ZnO dopado com Ag conseguiu detectar baixa concentração de etanol de aproximadamente 10 ppm, sua alta resposta é atribuída ao efeito catalítico da Ag e à maior área superficial dos nanofios <sup>69</sup>. Outra forma para melhorar esta qualidade é gerando nanocompósitos. Um compósito que se mostrou interessante é um filme composto por NTC-polímero, sendo o polímero o hexafluoroisopropanol funcionalizado com politiofeno (PT) e ao aplicá-lo em um sensor de gás foi obtida resposta ao gás dimetil metilfosfonato (DMMP). Devido a

alta resposta verificada os autores sugerem que os nanotubos de carbono dispersos com polímeros contendo receptores são uma interpelação próspera para a produção de sensores químico-resistivos de baixo custo <sup>70</sup>.

Adicionalmente um fator de interesse para um sensor de gás é a possibilidade de utilizá-lo em temperatura ambiente entretanto diversas camadas ativas precisam de temperaturas acima de 100 °C inviabilizando sua utilização direta <sup>71</sup>. O PEDOT:PSS dopado com vermelho de metila (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) foi utilizado como camada ativa em sensores de gás mostrando eficiência na detecção de vapor de etanol em temperatura ambiente com bom sinal de resposta e bom tempo de resposta (t<1s) <sup>72</sup>.

Compósitos de GO/PEDOT:PSS e rGO/PEDOT:PSS foram utilizados em sensores de H<sub>2</sub> (gás hidrogênio) e apresentaram bons resultados de detecção, destacando-se o GO/PEDOT:PSS que apresentou resposta de 4,2%, tempo de resposta de 30s e tempo de recuperação de 25s <sup>3</sup>. Quanto utilizado o GO combinado ao PEDOT:PSS para detectar compostos orgânicos voláteis foi possível observar uma boa resposta destes sensores ao vapor de metanol <sup>4</sup>, superior a sensores sem GO. A melhora foi atribuída ao enfraquecimento da atração coulombiana entre PEDOT e PSS causada pelos grupos funcionais do GO, ao aumento da área superficial específica, propiciando maior área de interação entre vapores/gases x camada ativa e interações aprimoradas entre a camada ativa e as moléculas de compostos orgânicos voláteis pela rede de elétrons  $\pi$  do polímero.

Assim, é possível observar que existe perspectiva na utilização de filmes de GO:PEDOT:PSS aplicados como camada ativa em sensores de gás buscando resultados melhores quanto a tempo de resposta, tempo de recuperação, estabilidade e repetitividade. A combinação do GO:PEDOT:PSS com o espaço confinado ocorre devido a capacidade de detecção do compósito a diversos gases comuns ao espaço confinado, como exemplo etanol e metanol.

## 2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O comportamento elétrico de um material é influenciado por diversos fatores, entre eles os fenômenos de adsorção e dessorção. Pode-se definir a adsorção como: “um processo físico-químico no qual partículas de substâncias líquidas ou gasosas (adsorvato) são transferidas para a superfície de um material sólido

(adsorvente)” (GUTERRES, 2018, p.119)<sup>73</sup>. Quando aplicada a gases e vapores pode ser classificada como fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química).

A fisissorção é caracterizada por ser um processo reversível porque a ligação do adsorvato ao adsorvente é fraca e ocorre através de forças de Van der Waals. Na quimissorção o processo é irreversível porque a ligação do adsorvato ao adsorvente é forte e ocorre por ligações químicas covalentes <sup>74</sup>. A relação entre sítios de adsorção livres e ocupados se dá pela equação (3).

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ sítios ocupados}}{n^{\circ} \text{ sítios disponíveis}} \quad (3)$$

onde:

$\theta$  = Grau de recobrimento da superfície

Para estudar melhor a adsorção são utilizados modelos matemáticos chamados de isotermas. A isoterma descreve quantitativamente a adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente em temperatura constante, sendo mais comumente utilizadas as isotermas de Langmuir e de Freundlich <sup>75</sup>.

A equação (4) é utilizada para calcular a isoterma de Langmuir e baseia-se em três proposições: o plano de adsorção é uniforme; a adsorção ocorre em sítios finitos; quando uma única camada de adsorvato ocupa totalmente o plano adsorvente a adsorção torna-se máxima <sup>75; 76; 77; 78</sup>.

$$\theta = \frac{K_{ads}C}{1 + K_{ads}C} \quad (4)$$

onde:

$K_{ads}$  = Constante de equilíbrio

$C$  = Concentração do adsorvato

A equação (5) é utilizada para calcular a Isoterma de Freundlich que supõe que a energia de adsorção diminui à medida que os sítios de adsorção são ocupados em superfícies heterogêneas <sup>77; 78; 79; 80</sup>.

$$\theta = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

onde:

$K_f$  = Constante empírica

$C_{eq}$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato

$n$  = Constante referente a relação entre adsorvato e adsorvente ser favorável ou não a adsorção.

Devido a grande quantidade de informações que podem ser obtidas a partir das isotermas como constantes de equilíbrio, relação entre adsorvato e adsorvente, e grau de recobrimento de superfície o cálculo das mesmas é de grande interesse.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CAMADA ATIVA

No presente estudo foram testadas camadas ativas de GO:PEDOT:PSS, GO:PEDOT, PEDOT e PEDOT:PSS.

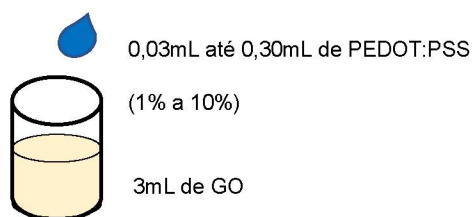
O GO foi obtido pela oxidação do grafite através do método de Hummers modificado<sup>25</sup> que em seguida foi esfoliado em água através de ultrassom e centrifugação, resultando no GO disperso em água<sup>25; 26; 27</sup>. Esta síntese foi realizada em colaboração com o Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

Para a oxidação do grafite foi utilizada a mistura de 46 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%), 2 g de grafite, e 1 g de NaNO<sub>3</sub>. Durante todo o processo foi mantida vigorosa agitação, após 15 minutos 6 g de K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> foram adicionados à mistura. Depois de 75 minutos foram adicionados 92 mL de água deionizada e 280 mL de água quente (~ 100 °C). Por fim foi adicionado 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v v-1). O material sólido obtido foi lavado com 500 mL de solução aquosa de HCl (10% v v-1) e, em seguida, foi lavado com água deionizada sucessivas vezes até obter-se pH neutro. O material foi seco em estufa por 24h a 60 °C.

Para obter o GO foi utilizada a mistura de 25 mg do óxido de grafite e 50 mL e água deionizada, este material foi sonicado em ultrassom por 90 minutos, seguido de centrifugação em 3500 rpm por 90 minutos. Após a centrifugação foi separado o material sobrenadante, que foi novamente centrifugado em 3500 rpm por 90 minutos. O material sobrenadante deste segunda centrifugação resultou no GO com 0,05 mg mL<sup>-1</sup>, que foi diluído em água deionizada até atingir a concentração utilizada em cada etapa deste estudo.

O GO:PEDOT:PSS foi gerado a partir da mistura de 3,0 ml de GO (0,015 mg mL<sup>-1</sup>) com diferentes volumes de PEDOT:PSS comercial produzido pela empresa Sigma-Aldrich®, com 500 µg L<sup>-1</sup> PEDOT, 800 µg L<sup>-1</sup> PSS (FIGURA 7), com posterior agitação magnética. As proporções de PEDOT:PSS correspondem em volume a 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10% do volume inicial de GO<sup>27; 45; 81</sup>.

FIGURA 7 - PROPORÇÕES DE GO E DE PEDOT:PSS UTILIZADAS PARA PRODUIR OS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS



FONTE: O autor (2021)

A melhor proporção de GO:PEDOT:PSS foi nanoestruturada através de sonicação e agitação magnética. O material recebeu tratamento adicional (ao utilizado para gerar o GO:PEDOT:PSS) que consistiu em agitar o material duas vezes por ultrassom (Unique-USC modelo 1880, frequência 37kHz e potência 154W) por 30 minutos em água fria (2 °C), intercalado por 20 minutos de agitação magnética.

O PEDOT utilizado neste estudo foi preparado por polimerização oxidativa do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) com solução de cloreto de ferro (III) anidro ( $\text{FeCl}_3$ ) em acetonitrila seguida por etapas de lavagem usando acetonitrila e água deionizada conforme Das Neves *et al* (2020)<sup>27</sup>. Esta síntese foi realizada em colaboração com o Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

Para obtenção do PEDOT sólido úmido foi utilizada a mistura de 50 mL de solução de cloreto de ferro (III) anidro ( $\text{FeCl}_3$ , Sigma-Aldrich, 97 %) de concentração igual a  $8,742 \text{ mol L}^{-1}$  (709 mg em 50 mL) preparada em acetonitrila (Sigma-Aldrich, 99 %), com agitação a 1000 rpm. Posteriormente foi adicionado 200  $\mu\text{L}$  de monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, Sigma-Aldrich, 99 %), e a solução foi agitada por mais 1 hora. O material foi centrifugado a 3500 rpm por 30 minutos, teve seu sobrenadante descartado e posteriormente foi lavado com 40 mL de acetonitrila, foi agitado manualmente e centrifugado a 3500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado, foi realizada uma lavagem com adição de 40 mL de acetonitrila, agitação manual do sólido e centrifugação a 3500 rpm por 10 minutos, mais duas lavagens com 40 mL de água deionizada (obtida no equipamento Elga Purelab Flex, 18,2 M $\Omega$ ) com centrifugações a 3500 rpm por 10 min em cada lavagem. O material precipitado resultante deste processo é o PEDOT sólido úmido.

Para obter o PEDOT aquoso foi misturado 1,25 g de PEDOT sólido úmido à 50 mL de água deionizada, esta mistura foi sonicada em ultrassom (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e potência de 37 kHz e 154

W) por 1 hora resultando no PEDOT aquoso úmido com concentração de  $(1,145 \text{ g L}^{-1})^{27; 31; 81}$ , com baixíssimo teor de resíduos metálicos (0,5% em massa) e estabilidade gerada pela repulsão eletrostática entre camadas duplas de nanopartículas dispersas com contra-íons  $\text{Cl}^-$ , sendo que polarons e bipolarons podem ser atribuídos como responsáveis pela estabilidade coloidal do PEDOT produzido<sup>27; 31</sup>.

O GO:PEDOT foi gerado a partir da sonicação por ultrassom (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e potência de 37 kHz e 154 W) de 1,25 g de PEDOT sólido úmido, 37 mL de GO ( $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e 13 mL de água deionizada. Após 1 hora de sonicação obteve-se o GO:PEDOT com concentração de  $1,182 \text{ g L}^{-1}$  (massa de polímero e GO)<sup>27; 31</sup>.

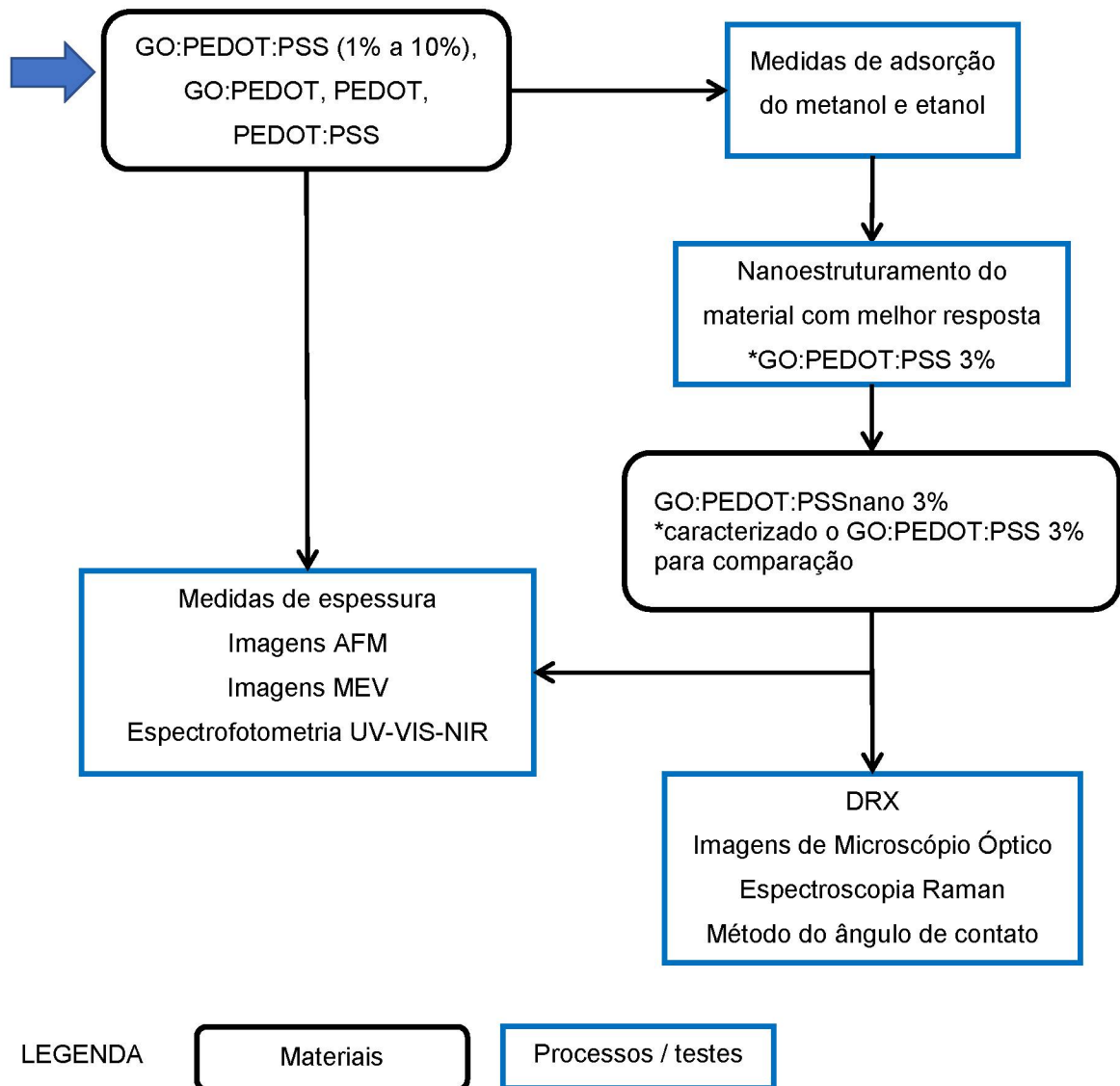
### 3.2 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS

Para todos os materiais estudados foram realizadas caracterizações por perfilometria, Espectrofotometria de Absorção Ultravioleta - Visível Infravermelho Próximo (UV-VIS-NIR), imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) e imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para o material de melhor resposta tanto em sua versão inicial quanto em sua versão nanoestruturada foram realizadas a Difractometria de Raio-X (DRX), imagens de Microscópio Óptico, Espectrometria Raman e medidas pelo método do ângulo de contato. A FIGURA 8 apresenta o fluxograma referente a estas caracterizações.

A espessura dos materiais utilizados como camada ativa foi medida através de perfilometria com a utilização do instrumento Bruker DektakXT®, foram utilizados substratos de vidro com área de  $1 \text{ cm}^2$  com deposição de  $50 \mu\text{L}$  da camada ativa por gotejamento (“*drop casting*”) e secagem realizada em temperatura ambiente. Esta medida foi realizada no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos – UFPR.

O UV-VIS-NIR foi realizado no equipamento PerkinElmer Lambda 1050, sendo obtidos espectros dos filmes estudados na faixa espectral de 190 nm a 1300 nm, depositados sobre substrato de quartzo com área de  $3 \text{ cm}^2$  e deposição de  $50 \mu\text{L}$  da camada ativa por “*drop casting*”, a secagem foi realizada em temperatura ambiente. Esta medida foi realizada no Laboratório Multiusuário DRXM.

FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DE CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS



Fonte: O autor (2021)

Foram obtidas imagens AFM com o microscópio Shimadzu SPM 9700 utilizando o modo semicontato, imagens MEV com o instrumento TESCAN Mira FEG-SEM com feixe de 10kV e imagens obtidas em diferentes magnificações em todos os filmes estudados, sendo utilizados substratos de vidro com área de 10 mm<sup>2</sup> com deposição de 10 µL da camada ativa por “*drop casting*” e secagem realizada em prato quente a 40 °C por 5 minutos.

O DRX foi realizado no difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando uma radiação Cu-K $\alpha$ , com 40 kV e 30 mA onde foram obtidos espectros dos filmes estudados na faixa 2 $\theta$  de 10° a 50°. As amostras foram depositadas sobre substrato de vidro com área de 1 cm<sup>2</sup> e deposição de 50 µL da camada ativa por “*drop*”

*casting*”, a secagem foi realizada em temperatura ambiente. As caracterizações por DRX, AFM e MEV foram realizados no Grupo de Química de Materiais – UFPR.

As imagens de microscópio óptico foram obtidas utilizando o microscópio Hertel & Reuss Optik Kassel n.166104. Foram utilizadas amostras sobre substratos de vidro com área de 10 mm<sup>2</sup> com deposição de 10 µL da camada ativa por “*drop casting*” e secagem realizada em prato quente a 40 °C por 5 minutos.

Para a Espectrometria Raman foi utilizado o espectrômetro confocal Raman (WITec Alpha 300R, com linhas laser em 532 nm), a faixa de deslocamento Raman variou de -135 cm<sup>-1</sup> a 3675 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram depositadas sobre substrato de silício com área de 1 cm<sup>2</sup> e deposição de 50 µL da camada ativa por “*drop casting*”, a secagem foi realizada em temperatura ambiente. Esta medida foi realizada no MackGraphe - Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias.

As medidas pelo método do ângulo de contato foram realizadas para verificar o ângulo ( $\alpha$ ) entre uma gota de água (10 µL) e o filme associando este resultado à hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade do material. Quando o  $\alpha = 0^\circ$  o material é perfeitamente molhável,  $0 < \alpha < 90^\circ$  o material é hidrofílico,  $\alpha = 90^\circ$  o material é hidrofílico-hidrofóbico,  $90^\circ < \alpha < 150^\circ$  o material é hidrofóbico e  $\alpha > 150^\circ$  o material é super-hidrofóbico, quanto mais hidrofílico o material maior será a área de contato. As amostras foram depositadas sobre substratos de vidro com área de 1 cm<sup>2</sup> com deposição de 50 µL da camada ativa por “*drop casting*” e secagem realizada em temperatura ambiente.

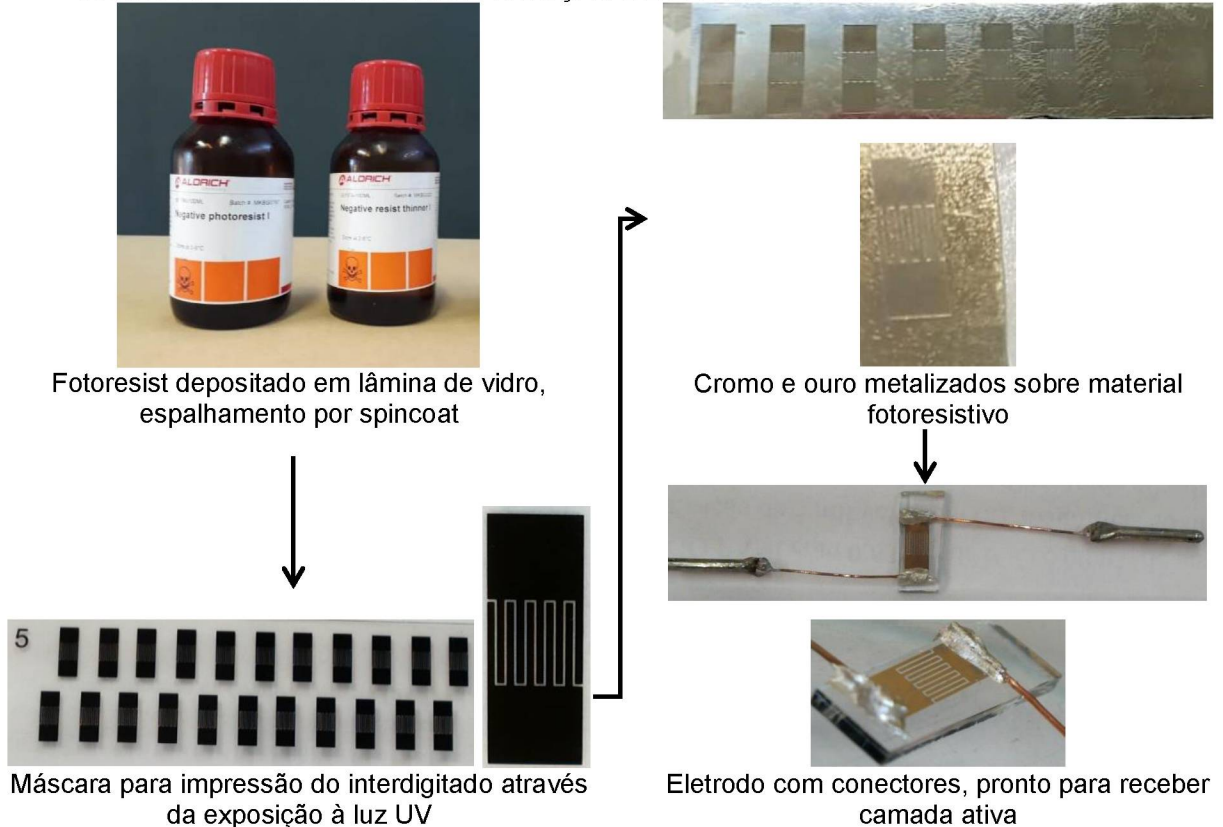
### 3.3 FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos utilizados na pesquisa são produzidos no DINE através de fotolitografia com utilização de lâminas de vidro, Aldrich ® Negative Photoresist Kit I, máscara de acetato, cromo e ouro. As etapas para produzir os eletrodos estão ilustradas pela FIGURA 9 e estão descritas a seguir:

- a. Limpeza das lâminas de vidro com solução TL1 (H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- b. Deposição do material photoresist com posterior espalhamento por spincoating (Spin Coater Cee Model 200, em 800 RPM durante 120 segundos);
- c. Pré-cozimento do substrato de vidro com material fotorresistivo por 20 minutos a 80 °C;

- d. Exposição do material à luz UV ( $10 \text{ mW/cm}^2$ ) por 10 segundos utilizando máscara de acetato com o molde do interdigitado, os canais da máscara possuem  $80 \mu\text{m}$  de largura;

FIGURA 9 - ETAPAS PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS POR FOTOLITOGRAFIA

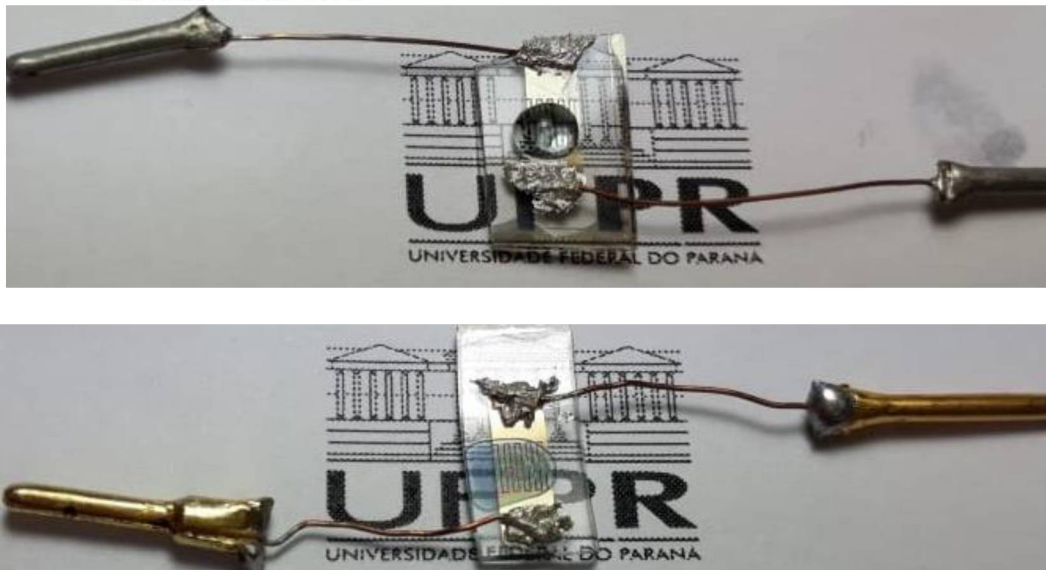


- e. Banho revelador do material fotore Resistivo em xileno ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) por 60 segundos;
- f. Limpeza com álcool isopropílico e secagem com ar comprimido seco;
- g. Pós-cozimento do substrato de vidro com material fotore Resistivo revelado por 10 minutos a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- h. Metalização com cromo e ouro sobre o substrato de vidro com material fotore Resistivo;
- i. Remoção do material fotore Resistivo não exposto à luz ultravioleta, juntamente com os metais sobrepostos nessas regiões, com banho de clorofórmio a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  mais 2% em volume de removedor, sob agitação mecânica;
- j. Colagem de conectores com utilização de cola condutora de prata (versão 8331S-14G da marca MG Chemicals®).

### 3.4 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES

Após a fabricação do eletrodo 10  $\mu\text{L}$  da camada ativa a ser testada foi depositada sobre o dispositivo por “*drop casting*”, com posterior secagem em prato quente a 40 °C por 5 minutos. Este procedimento está ilustrado pela FIGURA 10.

FIGURA 10 - DEPOSIÇÃO DE CAMADAS ATIVAS AQUOSAS SOBRE ELETRODOS ATRAVÉS DE GOTEJAMENTO



FONTE: O autor (2021)

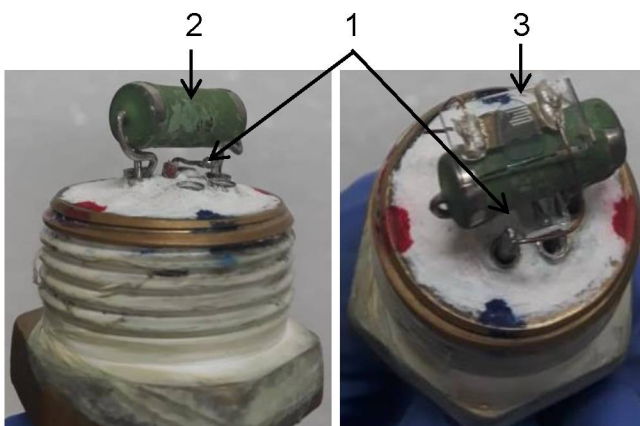
Após a secagem do material, o mesmo foi exposto ao vapor de etanol e ao vapor de metanol e sua resposta foi verificada em forma de sinal elétrico com a utilização do equipamento apresentado na FIGURA 11. Este aparato possui válvulas solenóides 2/2, rotâmetros interligados por mangueiras de poliuretano (PU), placa Arduino®, display LCD, sensor de temperatura LM35®, câmara que recebe a sonda com sensor, multímetro Agilent 34401A®, computador com programa em Labview®, compressor de ar com filtro coalescente, pissetas e cilindros para fornecimento do gás desejado.

Este equipamento está diretamente ligado a um computador, com software desenvolvido especificamente para realizar este tipo de caracterização. Em tempo real o sensor é submetido ao vapor/gás estudado, ar seco, umidade e temperatura, em ciclos diversificados e sua resistência elétrica é medida simultaneamente. Neste sistema o multímetro Agilent 34401A® aplica a corrente elétrica de 1 mA sobre os sensores e a obtenção da resistência é dada utilizando a função resistência elétrica duas pontas.

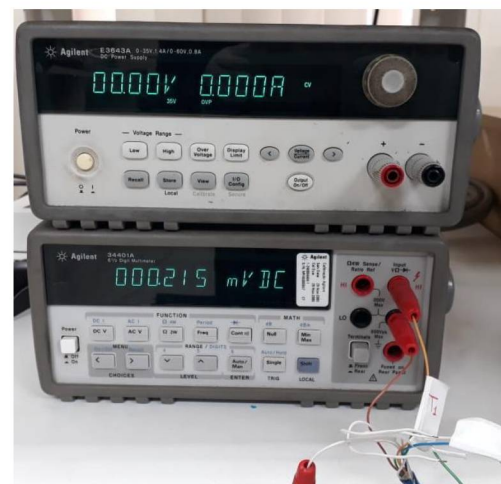
FIGURA 11 - EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE SENSORES



Aparato com display LCD(1), placa arduino®(2), válvulas solenóides(3), mangueiras(4), rotâmetros(5), sonda(6), câmara(7), saída de ar/vapores do sistema(8)



Sonda com sensor de temperatura(1), resistor(2) e sensor de gases interdigitado(3)



Fonte de alimentação e multímetro

FONTE: O autor (2021)

O controle para entrada de ar, vapor ou gás estudado e umidade foi realizado através das válvulas solenóides com a utilização da placa Arduino® e a programação do controlador foi ajustada para cada teste desejado. Os rotâmetros controlaram o fluxo de ar/vapores que entram no sistema e foi utilizado o fluxo fixo de 1 L/min para todas as medidas realizadas neste estudo. A variação da temperatura foi realizada utilizando um resistor elétrico de  $470\Omega$  e 5W de potência elétrica e fonte de alimentação Agilent E3643A®, a aquisição das medidas do sensor

de temperatura LM35® foi realizada utilizando o cabo USB-TC01® da National Instruments juntamente com seu software de aquisição de dados.

Os equipamentos de controle de aquisição de dados foram controlados por meio de um programa em linguagem LabView®. A concentração do vapor de etanol ou vapor de metanol que foi inserida no sistema com o controle das válvulas solenóides e rotâmetros foi calculada através da equação de van der Waals (6):

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (6)$$

onde:

$P$  = pressão

$V$  = volume

$n$  = número de mols

$R$  = constante geral dos gases

$a$  = constante empírica de força de atração intermolecular, com  
 $a_{\text{etanol}} = 12,18$  e  $a_{\text{metanol}} = 9,649$

$b$  = constante empírica de volume molecular  $b_{\text{etanol}} = 0,08497$  e  
 $b_{\text{metanol}} = 0,06702$

$T$  = temperatura

Para esta aplicação foi utilizada a pressão de 1 atm, ao final do cálculo têm-se a quantidade de mols  $n$  que é transformada para quantidade de partículas através da multiplicação pelo número de Avogadro. Assim, combinando uma concentração conhecida de vapor de etanol ou vapor de metanol com o ar seco obtêm-se diversas concentrações do vapor estudado, na sequência os sensores são testados utilizando as concentrações geradas.

### 3.5 MEDIDAS ELÉTRICAS REALIZADAS

Para realizar a caracterização elétrica dos materiais utilizados como camada ativa a princípio foram executadas medidas de detecção de vapor de etanol e medidas de detecção de vapor de metanol nas concentrações  $337 \times 10^3$  ppm e  $336 \times 10^3$  ppm respectivamente para os materiais GO:PEDOT:PSS com 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%, PEDOT:PSS, PEDOT e GO:PEDOT.

Nesta etapa a camada ativa foi agitada magneticamente por 20 minutos para uniformizar o material, após isso foi realizado o “*drop casting*” e secagem em prato

quente a 40 °C por 5 minutos.. Os sensores foram expostos a ciclos de ar seco + ar saturado com o gás testado, com 2 min e 3 min respectivamente, sendo sempre aplicado o fluxo de 1 L/min de ar (seco ou saturado). Para cada gás e cada camada ativa testada foram realizados aproximadamente 60 ciclos de medição, sendo realizados 5 dias de testes distribuídos em 2 semanas, 6 ciclos por dia por sensor.

Após os testes iniciais foi selecionada a camada ativa que apresentou maior resposta e este material foi nanoestruturado conforme descrito no item 3.1. Foram elaborados novos sensores como o material nanoestruturado e foram realizados testes para verificação da influência da umidade, influência da temperatura e degradação causada pela temperatura.

Para a verificação da influência da umidade os sensores foram expostos a  $92 \times 10^3$  ppm de vapor de metanol (valor fixo) com umidade do ar durante o ciclo testado de 0%, 20%, 40%, 60% e 80%. Para a verificação da influência da temperatura os sensores foram expostos a  $92 \times 10^3$  ppm de vapor de metanol (valor fixo) com temperatura de 21 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Nestes testes os sensores foram expostos a ciclos de ar seco + ar com vapor de metanol e temperatura, com 3 min e 2 min respectivamente, sendo sempre aplicado o fluxo de 1 L/min de ar. Para cada UR e cada temperatura foram realizados aproximadamente 60 ciclos de medição, sendo realizados 5 dias de testes distribuídos em 2 semanas, 6 ciclos por dia por sensor.

Para verificar a degradação causada pela temperatura os sensores sofreram aquecimento e resfriamento na rampa de 25 °C a 50 °C, simultaneamente à alteração de temperatura foi medida a resistência elétrica.

Para calcular as sensibilidade e isotermas de adsorção os sensores foram expostos ao vapor de metanol das concentrações C1 -  $92 \times 10^3$  ppm, C2 -  $168 \times 10^3$  ppm, C3 -  $288 \times 10^3$  ppm, C4 -  $378 \times 10^3$  ppm e C5 -  $447 \times 10^3$  ppm. Nestes testes os sensores foram expostos a ciclos de ar seco + ar com vapor de metanol e temperatura, com 3 min e 2 min respectivamente, sendo sempre aplicado o fluxo de 1 L/min de ar. Para cada concentração foram realizados aproximadamente 60 ciclos de medição, sendo realizados 5 dias de testes distribuídos em 2 semanas, 6 ciclos por dia por sensor.

Para melhor visualização das medidas elétricas realizadas foi elaborado o QUADRO 1.

QUADRO 1 - MEDIDAS ELÉTRICAS REALIZADAS PARA DIFERENTES GASES E DIFERENTES CAMADAS ATIVAS

Medida elétrica	Camada ativa	Ciclo (ar seco + ar com gás/vapor)	Quantidade de ciclos
Detecção de vapor de etanol	Todas*	2min + 3min	60 em cada camada ativa
Detecção de vapor de metanol	Todas*	2min + 3min	60 em cada camada ativa
Detecção de vapor de metanol	Camada ativa nanostruturada	3min + 2min	60 em cada camada ativa
Influência da umidade	Camada ativa nanostruturada	3min + 2min	60 em cada camada ativa e em cada UR
Influência da temperatura	Camada ativa nanostruturada	3min + 2min	60 em cada camada ativa e em cada temperaruta
Degradação por temperatura	Melhor camada ativa Camada ativa nanostruturada PEDOT GO:PEDOT PEDOT:PSS	-	-
Detecção de vapor de metanol em diferentes concentrações	Camada ativa nanostruturada PEDOT GO:PEDOT PEDOT:PSS	3min + 2min	60 em cada camada ativa e em cada concentração

\*Todos as camadas ativas correspondem a: GO:PEDOT:PSS com 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%, PEDOT:PSS, PEDOT e GO:PEDOT.

Fonte: O autor (2021)

## 4. ANÁLISE DE RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados resultados referentes ao estudo proposto, todavia a caracterização elétrica dividiu o comportamento dos materiais em dois diferentes grupos: os materiais sem PSS e materiais com PSS. Os resultados foram apresentados nesta seção trazendo as informações sobre os compósitos com diferentes concentrações, os materiais sem PSS, os materiais com PSS e seu nanoestruturamento, degradação por temperatura, cálculo da sensibilidade e cálculo de isotermas.

O material com melhor resultado nos testes iniciais e posteriormente nanoestrutuado foi o GO:PEDOT:PSS 3%, por isso este material está identificado como GO:PEDOT:PSS 3% e/ou GO:PEDOT:PSSnano 3%.

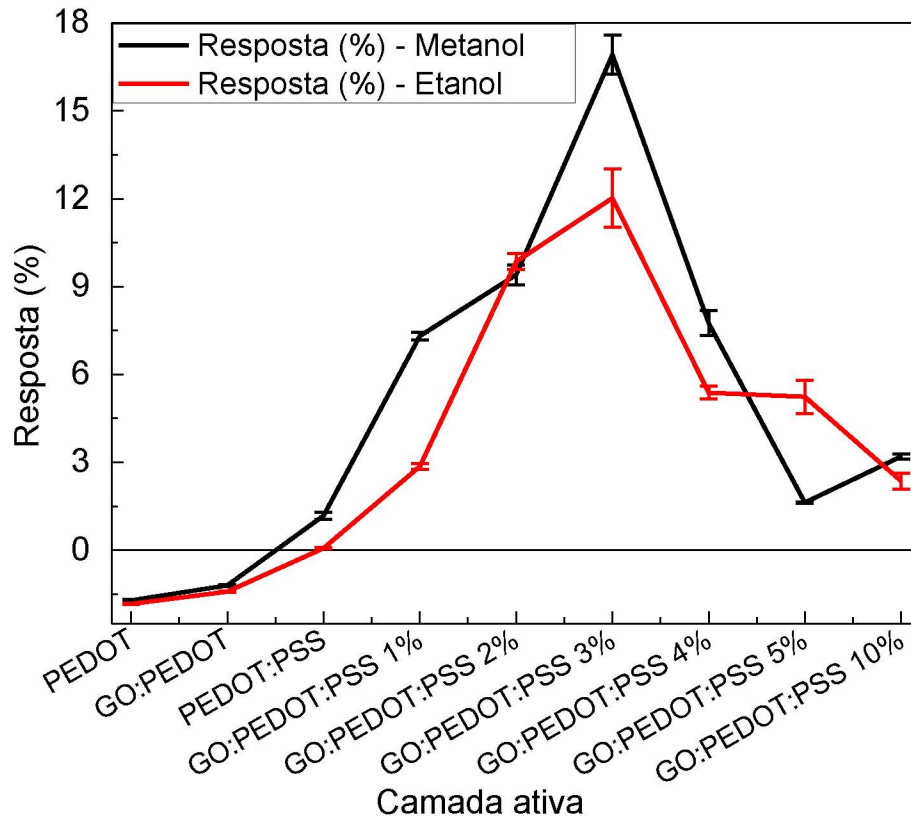
### 4.1 RESPOSTA DOS DISPOSITIVOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PEDOT:PSS NO COMPÓSITO

Foram produzidos sensores utilizando como camada ativa o PEDOT:PSS, o compósito GO:PEDOT:PSS com 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10% de PEDOT:PSS e sensores com camada ativa GO:PEDOT e PEDOT (sem PSS), conforme descrito na metodologia. Estes dispositivos foram testados com ciclos alternados de ar seco e vapor de etanol ou metanol com concentrações  $337 \times 10^3$  ppm e  $336 \times 10^3$  ppm respectivamente.

Após duas semanas de testes dos sensores foi calculada a resposta dos dispositivos durante a exposição aos vapores de metanol e etanol através da equação (1) com seus valores médios apresentadas na FIGURA 12 e no QUADRO 2.

Conforme Borges *et al* (2019)<sup>45</sup> a estrutura do composto GO:PEDOT:PSS com diferentes proporções, bem como sua ordenação, influenciou a transferência de cargas melhorando a condutividade dos filmes gerados. Para os sensores testados a camada ativa com melhor resultado foi o GO:PEDOT:PSS 3%, apresentando melhor resposta e bom tempo de detecção. A partir destes resultados a morfologia do filme foi investigada, buscando correlacionar a ordenação do filme, uniformidade e disponibilidade de sítios para adsorção de gases<sup>33, 45, 51</sup>.

FIGURA 12 - RESPOSTA DE DISPOSITIVOS À EXPOSIÇÃO AOS VAPORES DE ETANOL E METANOL



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resposta de dispositivos com camadas ativas de PEDOT, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS em diversas proporções. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $337 \times 10^3$  ppm ou  $336 \times 10^3$  ppm de etanol ou metanol.

QUADRO 2 - RESPOSTA MÉDIA, DESVIO PADRÃO E TEMPO DE RESPOSTA DE DISPOSITIVOS AOS VAPORES DE ETANOL E METANOL

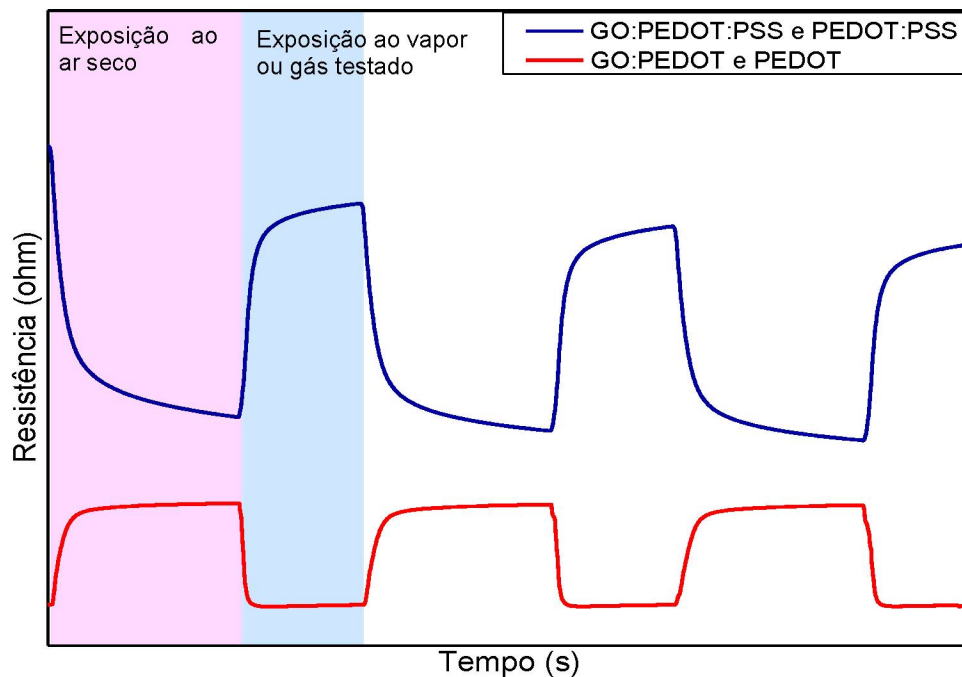
Camada ativa	Resposta média, desvio padrão e tempo de resposta					
	Vapor de Etanol			Vapor de Metanol		
	R (%)	$\sigma$	t (s)	R (%)	$\sigma$	t (s)
PEDOT	-1,83	0,034	19,78	-1,71	0,039	17,83
GO:PEDOT	-1,41	0,020	10,11	-1,20	0,039	16,48
PEDOT:PSS	0,07	0,024	103,00	1,18	0,120	55,00
GO:PEDOT:PSS 1%	2,86	0,093	51,84	7,31	0,133	43,50
GO:PEDOT:PSS 2%	9,85	0,275	37,26	9,40	0,349	27,55
GO:PEDOT:PSS 3%	12,02	0,992	60,10	16,92	0,667	29,57
GO:PEDOT:PSS 4%	5,38	0,222	63,23	7,75	0,428	11,14
GO:PEDOT:PSS 5%	5,24	0,564	39,18	1,63	0,030	21,64
GO:PEDOT:PSS 10%	2,36	0,270	79,64	3,20	0,091	29,69

FONTE: O autor (2021)

Durante a exposição dos sensores aos vapores de etanol e metanol todos os materiais apresentaram maior resposta aos vapores de metanol, este comportamento pode ser associado à menor massa molar e maior polaridade do metanol quando comparado ao etanol<sup>82</sup>, que facilitam a interação do vapor com a camada ativa.

Os sensores que utilizaram como camada ativa polímeros com PSS tiveram sua resistência aumentada e sensores que utilizaram como camada ativa polímeros sem PSS tiveram sua resistência diminuída, este comportamento pode ser observado pela inversão da curva de resposta conforme exemplificado na FIGURA 13.

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DIDÁTICA DA INVERSÃO DE CURVAS DE DETECÇÃO DE GASES PARA MATERIAIS COM PSS E MATERIAIS SEM PSS



FONTE: O autor (2021)

Os sensores com camada ativa PEDOT e GO:PEDOT não apresentam respostas significativas mas o comportamento inverso ao de materiais com PSS foi estudado tentando correlacionar características dos materiais à forma de adsorção e disponibilidade de sítios.

#### 4.2 ESPESSURA DA CAMADA ATIVA

Em sensores que funcionam por adsorção a espessura da camada ativa é importante, um filme espesso pode prejudicar a resposta do sensor. A influência da

adição do PEDOT:PSS ao GO formando o compósito GO:PEDOT:PSS foi verificada com esta medida, bem como a magnitude de espessura entre filmes diversos. Todos os filmes utilizados como camada ativa foram medidos através de perfilometria em 3 pontos diferentes, sendo apresentado no QUADRO 3 o valor médio da espessura.

O GO utilizado foi sintetizado em água e é o material em maior volume no composto, por este motivo esperava-se que quanto maior a adição de PEDOT:PSS maior seria a espessura do filme, isto porque a água do compósito é volatilizada durante a secagem. Este comportamento foi confirmado, quanto maior a adição de PEDOT:PSS maior foi a espessura do filme obtido, para os filmes de PEDOT:PSS, GO:PEDOT e PEDOT a espessura obtida foi consideravelmente superior às dos compósitos de GO:PEDOT:PSS em suas diferentes proporções.

As medidas de largura e profundidade do interdigitado do sensor (de 87,76  $\mu\text{m}$  e 95,72 nm respectivamente) também foram obtidas por perfilometria e a medida de comprimento do interdigitado (26,16mm) foi obtida através de software de desenho técnico e com estes dados foi calculada a resistividade " $\rho$ " dos sensores através da equação (7):

$$\rho = \frac{r_0 A}{L} \quad (7)$$

onde:

$\rho$  = resistividade ( $\Omega \text{ mm}$ )

$r_0$  = resistência inicial ( $\Omega$ )

$L$  = comprimento do interdigitado (mm)

$A$  = área transversal ( $\text{mm}^2$ )

Ao analisar a equação (7) considerando que devido às características deste estudo e devido a geometria do sensor utilizado ser igual para todos os materiais é possível afirmar que a resistividade depende apenas de características da camada ativa. Os valores obtidos estão apresentados no QUADRO 3.

Utilizando uma metodologia de deposição unificada, os filmes de GO:PEDOT:PSS obtiveram sua camada ativa mais fina que os outros materiais testados influenciando a qualidade do sinal medido. Ao analisar a relação entre os valores medidos de espessura, resistência inicial e o valor calculado de resistividade verificou-se que nestes materiais quanto mais fino foi o filme depositado melhor foi o sinal de resposta durante a exposição aos vapores testados.

QUADRO 3 - MEDIDAS DE ESPESSURA, RESISTÊNCIA INICIAL E RESISTIVIDADE DAS CAMADAS ATIVAS

Camada ativa	Espessura média (nm)	$r_0$ ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ mm)
PEDOT	812,72	27,72	$8,9 \times 10^{-6}$
GO:PEDOT	594,94	21,21	$6,8 \times 10^{-6}$
PEDOT:PSS	2.511,16	26,35	$8,5 \times 10^{-6}$
GO:PEDOT:PSS 1%	117,24	118,68	$3,8 \times 10^{-5}$
GO:PEDOT:PSS 2%	186,57	109,06	$3,5 \times 10^{-5}$
GO:PEDOT:PSS 3%	121,12	199,38	$6,4 \times 10^{-5}$
GO:PEDOT:PSS 4%	211,45	71,75	$2,3 \times 10^{-5}$
GO:PEDOT:PSS 5%	290,87	33,02	$1,1 \times 10^{-5}$
GO:PEDOT:PSS 10%	495,94	34,90	$1,1 \times 10^{-5}$

FONTE: O autor (2021)

### 4.3 COMPÓSITOS PEDOT E GO:PEDOT

#### 4.3.1 Imagens de MEV e AFM

Foram adquiridas imagens MEV e AFM das camadas ativas estudadas.

O PEDOT (FIGURA 14 - a e b) apresentou aglomerados de nanopartículas granulares conectadas entre si formando uma estrutura em cadeia e o GO:PEDOT (FIGURA 14 - c e d) apresentou superfície com nódulos aciculares distribuídos randomicamente<sup>83; 84</sup>.

FIGURA 14 - IMAGENS DE MEV E AFM PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR PEDOT E GO:PEDOT

(continua)

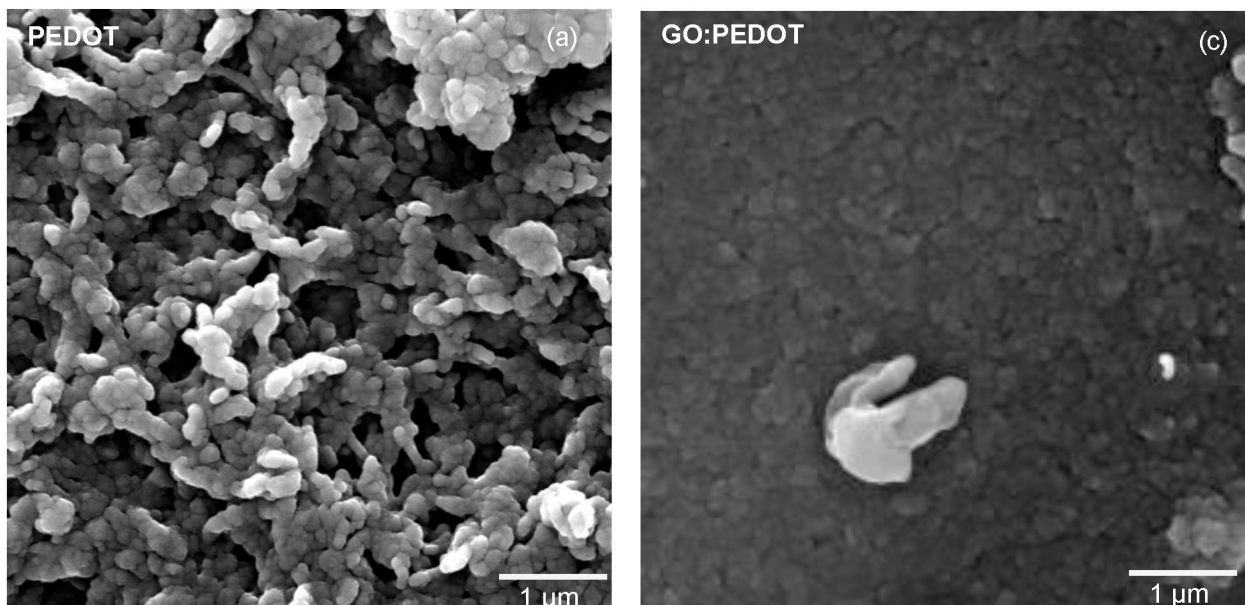
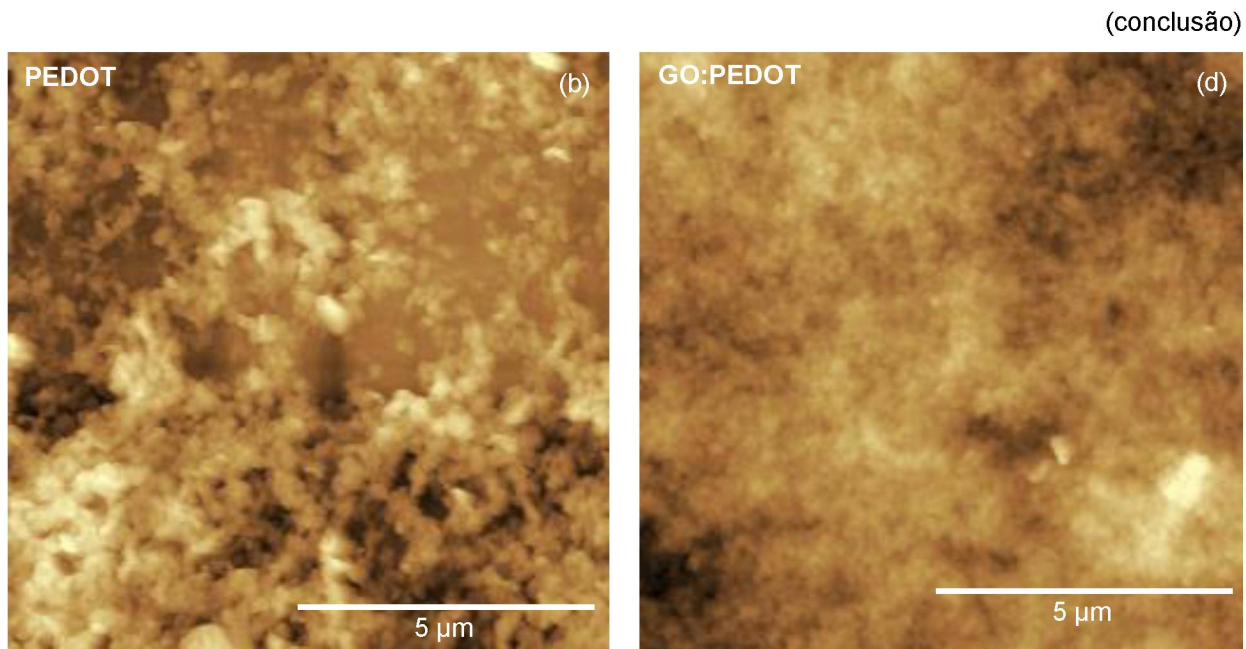


FIGURA 14 - IMAGENS DE MEV E AFM PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR PEDOT E GO:PEDOT



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Imagens MEV de (a) PEDOT e (c) GO:PEDOT, imagens AFM de (b) PEDOT e (d) GO:PEDOT.

#### 4.3.2 Análise das camadas ativas de PEDOT e GO:PEDOT

Esperava-se que os materiais com mais PEDOT disponível tivessem maior resposta na detecção dos vapores de etanol e metanol, entretanto foi observado comportamento contrário. A resposta em sensores de gás não depende apenas do material utilizado, depende também de características como concentração, espessura de camada ativa, disponibilidade de sítios de adsorção, entre outros.

Para aplicação em sensores a concentração foi do PEDOT e GO:PEDOT foi alta, quando a concentração de PEDOT utilizado nos sensores deste estudo é maior ou menor que a concentração ótima a resposta diminui, o mesmo ocorre com outras propriedades elétricas deste material <sup>85</sup>.

Além da concentração do PEDOT, outros fatores que influenciaram a resposta na detecção aos vapores de etanol e metanol foram a espessura dos filmes de PEDOT e GO:PEDOT e a estrutura observada através de MEV e AFM. Por serem filmes espessos a adsorção foi afetada e o sinal de resposta foi diminuído.

O PEDOT utilizado nestes dois materiais (PEDOT e GO:PEDOT) possui banda característica de absorção óptica pela técnica de UV-VIS-NIR em 850 nm

referente a predominância do estado polaron no material e não apresentou banda característica de absorção óptica em 600 nm referente ao estado neutro <sup>31</sup>.

O aumento da condutividade devido à exposição aos vapores de etanol e metanol dos sensores com camada ativa PEDOT e GO:PEDOT pode ser explicado como um análogo à dopagem, na exposição destes materiais aos vapores de etanol e metanol possivelmente o PEDOT cedeu elétrons gerando buracos, aumentando a condutividade e transporte de carga e conseqüentemente a resistência medida durante a exposição diminuiu, o que gerou a inversão nas curvas de detecção conforme apresentado no item 4.1 e representado pela FIGURA 13.

#### 4.4 COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS

Os filmes de GO:PEDOT:PSS em diversas proporções foram caracterizados por imagens de MEV e por UV-VIS-NIR.

##### 4.4.1 Imagens de MEV para os compósitos de GO:PEDOT:PSS

Em geral, os compósitos de GO:PEDOT:PSS com proporções de 1-10% (FIGURA 15) apresentaram superfície lisa associada ao PEDOT:PSS com dobras que indicam a presença de folhas de GO <sup>86</sup>, a uniformidade da superfície foi proporcional às adições de PEDOT:PSS.

FIGURA 15 - IMAGENS DE MEV PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS EM DIFERENTES PROPORÇÕES

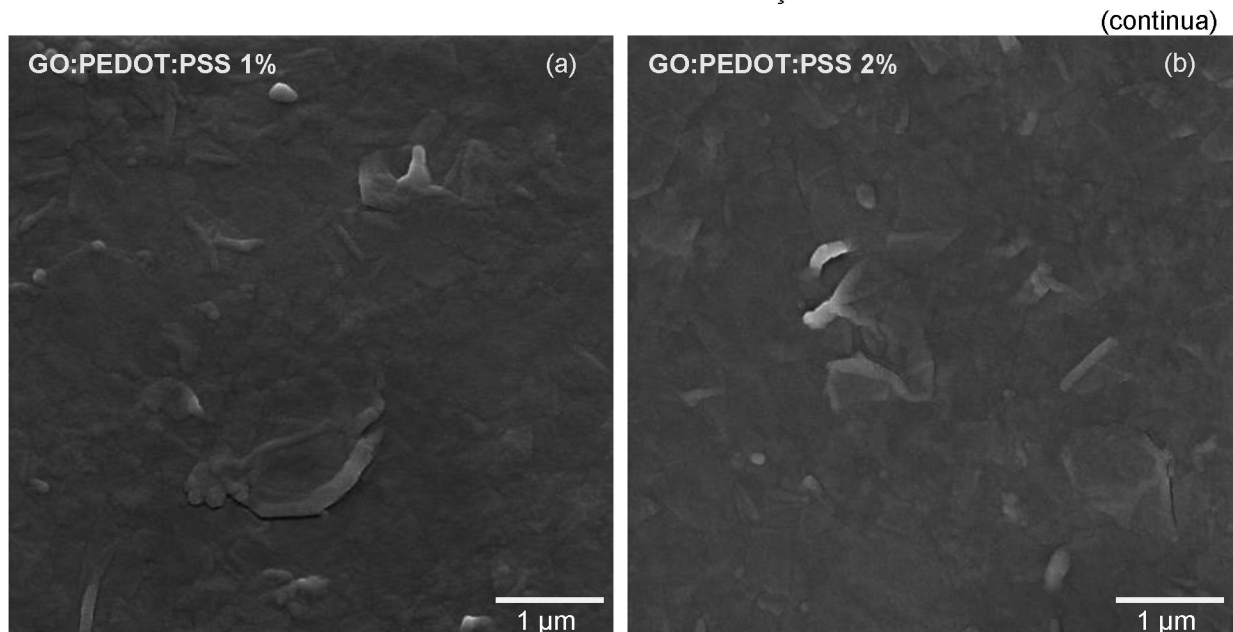
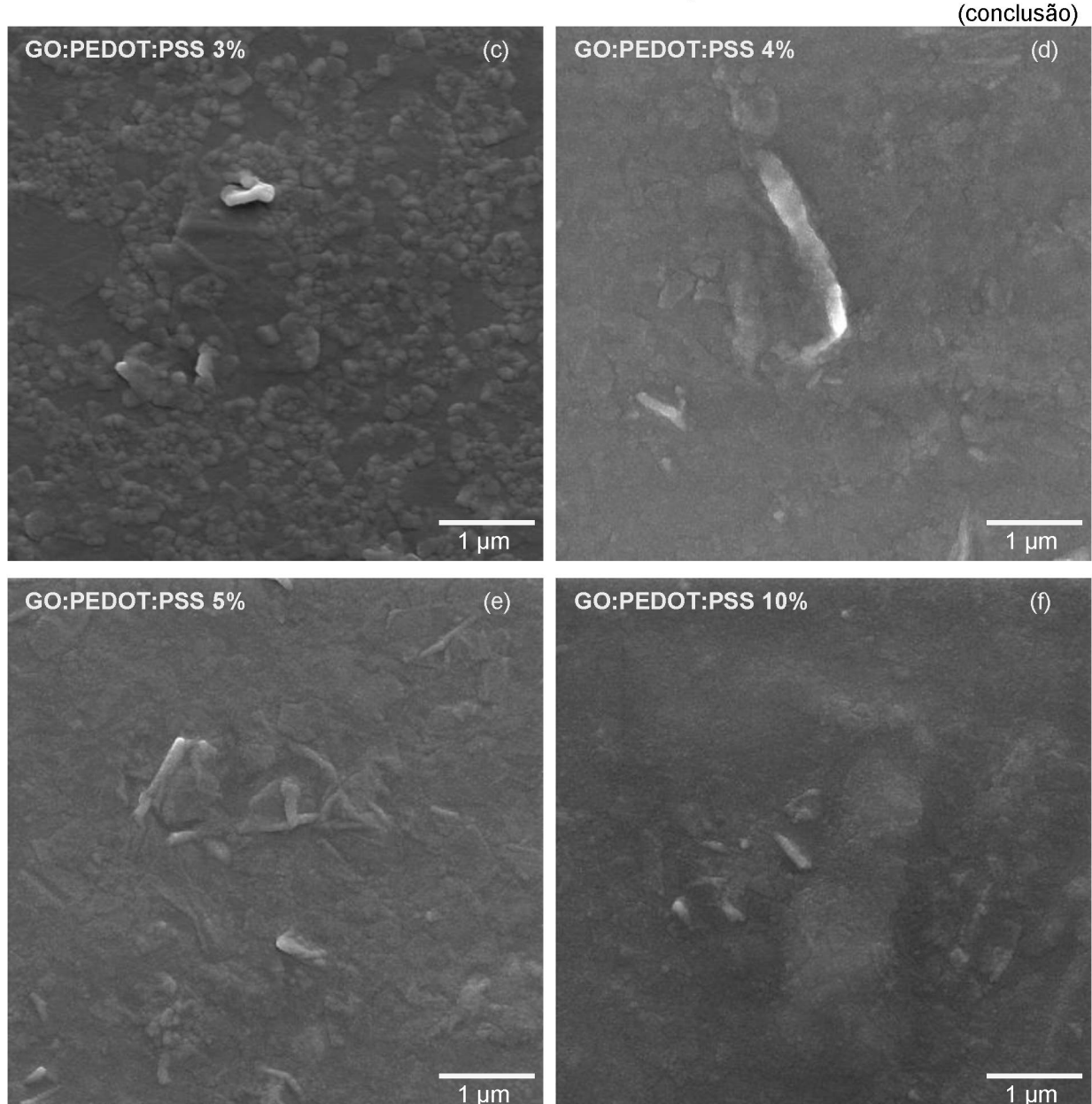


FIGURA 15 - IMAGENS DE MEV PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS POR COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS EM DIFERENTES PROPORÇÕES



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Compósitos de GO:PEDOT:PSS com adição de PEDOT:PSS em volume de (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 4%, (e) 5% e (f) 10%.

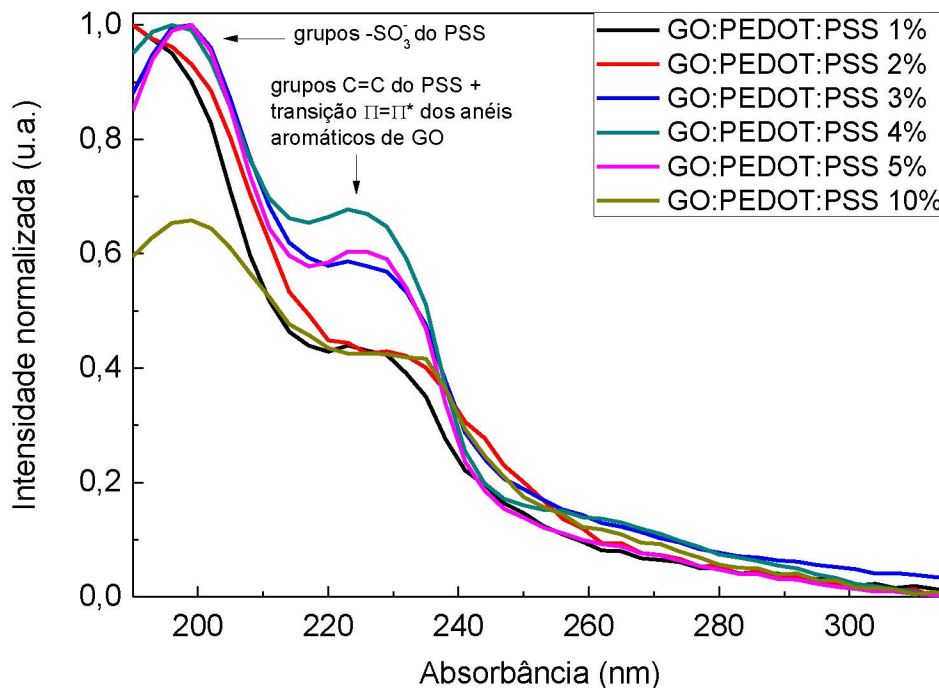
O compósito GO:PEDOT:PSS 3% (FIGURA 15 - c) apresentou superfície diferenciada quando comparado às outras porcentagens de adição, sua superfície apresenta a formação de aglomerados e essa alteração pode interferir na adsorção de gases. A variação no filme quanto à sua formação estrutural pode ser relacionada às diferentes interações que existem entre o PEDOT: PSS e o GO, sendo que as ligações  $\pi$  abundantes no PEDOT e no GO são um indicativo da boa inter-relação

destes materiais formando uma interação  $\pi - \pi$  do GO com as cadeias de PEDOT. Ainda, devido à presença de grupos hidrofílicos abundantes o GO também pode se ligar às cadeias PSS para formar ligações hidrofílicas-hidrofílicas<sup>52, 86</sup>.

#### 4.4.2 Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Foram realizados estudos de absorção óptica através de UV-VIS-NIR para as camadas ativas com GO:PEDOT:PSS. Em comprimentos de onda de 190 nm a 300 nm referentes ao ultravioleta foram observadas duas bandas conforme FIGURA 16, sendo a banda em 195 nm referente aos grupos  $-\text{SO}_3^-$  do PSS. Considerando que o GO utilizado neste estudo possui bandas características em 230 nm e 300 nm<sup>25</sup>, banda entre 225 nm e 230 nm pode ser associada aos grupos C=C do PSS e à transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis aromáticos de GO em sua ligação C-C<sup>25; 87; 88; 89</sup>.

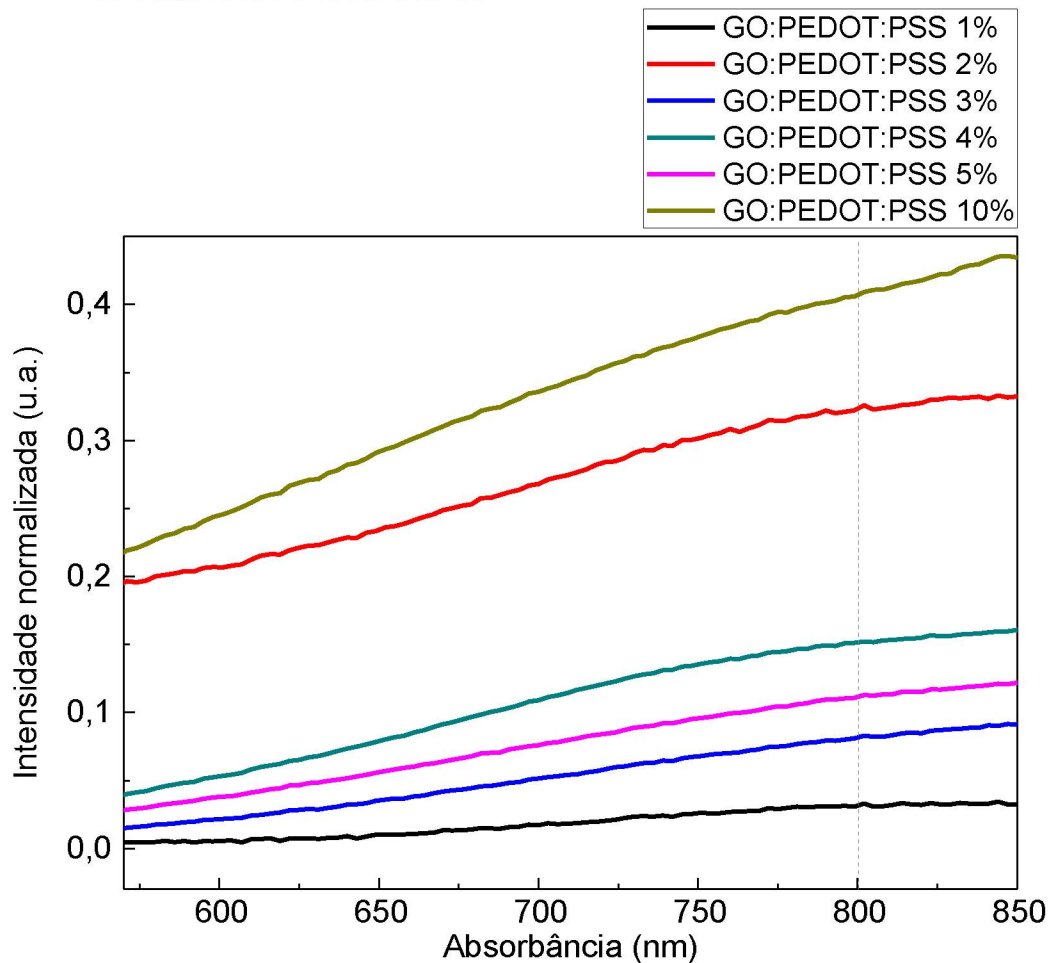
FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS



FONTE: O autor (2021)

Em comprimentos de onda de luz visível a partir de 600 nm até 850 nm foi observado o crescimento da absorção e a formação discreta da banda em 800 nm referente à estrutura polarônica do PEDOT<sup>31; 35; 36</sup>, conforme FIGURA 17.

FIGURA 17 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS

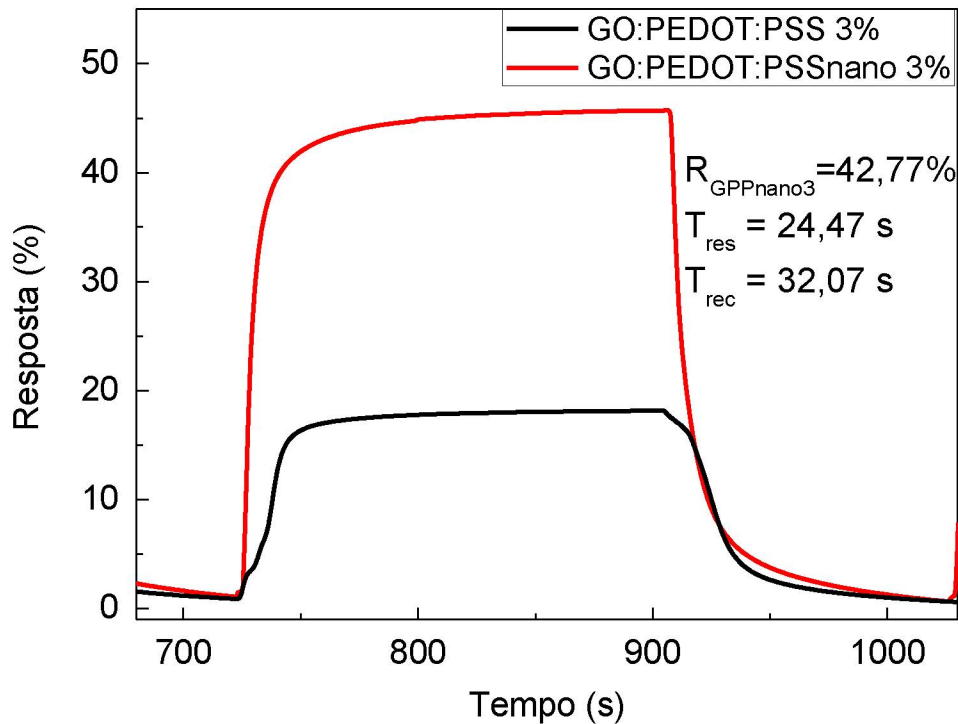


FONTE: O autor (2021)

#### 4.5 EFEITO DO NANOESTRUTURAMENTO NO COMPÓSITO GO:PEDOT:PSS 3%

Devido a melhor resposta elétrica do compósito GO:PEDOT:PSS 3% foi realizado o nanoestruturamento deste material conforme descrito no item 3.1 e foi obtido o GO:PEDOT:PSSnano 3%. Este material foi caracterizado quanto a sua espessura, imagens de MEV e AFM, ângulo de contato, UV-VIS-NIR, Espectroscopia Raman, DRX e foram realizadas caracterizações elétricas. Para as caracterizações elétricas foram produzidos novos sensores com o GO:PEDOT:PSSnano 3%, as caracterizações foram realizadas para a exposição ao vapor de maior resposta neste estudo – o metanol. O nanoestruturamento causou a melhora no sinal de resposta, conforme apresentado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSNANO 3% AO VAPOR DE METANOL



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resposta de dispositivos com camadas ativas de GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3%. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $336 \times 10^3$  ppm de .

Ao comparar o material inicial e nanoestruturado é possível verificar que o composto nanoestruturado teve crescimento de 2,5x na resposta e que os tempos de resposta e recuperação são menores quando comparados ao material inicial. Esta melhora na detecção corrobora a necessidade de investigar a morfologia do filme <sup>45; 51</sup>, buscando correlacionar a ordenação do filme, uniformidade e disponibilidade de sítios para adsorção de gases.

#### 4.5.1 Espessura

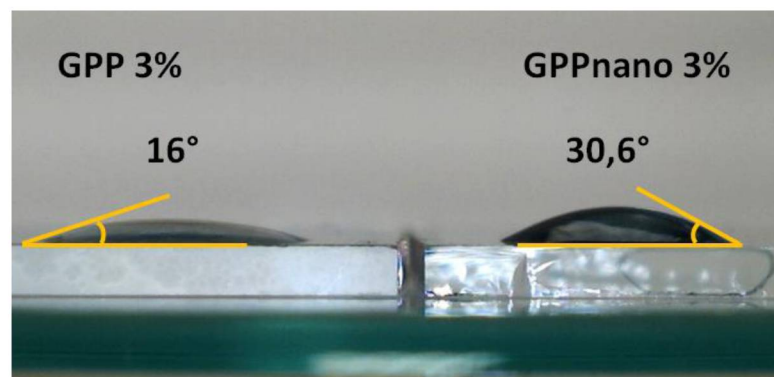
A espessura do GO:PEDOT:PSSnano 3% foi obtida por perfilometria sendo obtido o valor de 141,64 nm e ao comparar com valor obtidos para o GO:PEDOT:PSS 3% (121,12 nm) pode-se verificar que os valores medidos são muito próximos, mas a resistência inicial ( $r_0$ ) obtida para sensores com o material nanoestruturado em sua camada ativa foi de 3.543,42  $\Omega$  e sua resistividade ( $\rho$ )

calculada pela equação (7) foi de  $1,1 \times 10^{-3} \Omega \text{ mm}$  ( $6,4 \times 10^{-5}$  para o GO:PEDOT:PSS 3%) – estes valores estão com uma e/ou duas ordens de grandeza acima dos materiais apresentados no QUADRO 3 sendo um indicativo que o filme teve alterações devido ao nanoestruturamento.

#### 4.5.2 Método do ângulo de contato

Por conseguinte foi realizada a medida do ângulo de contato destes filmes e os valores do ângulo de contato foram medidos (FIGURA 19).

FIGURA 19 - ANGULO DE CONTATO DO GO:PEDOT:PSS 3% E DO GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

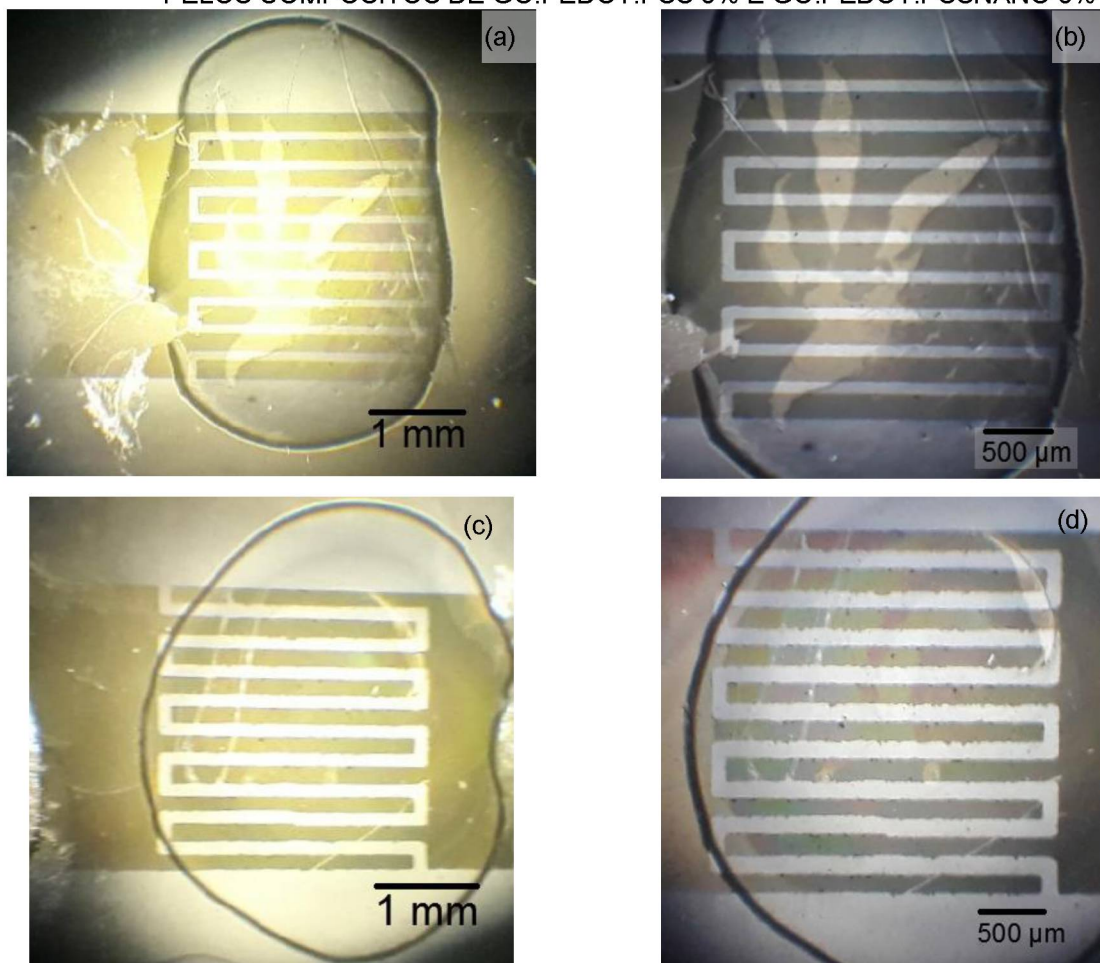
Os filmes de GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% possuem ângulo de contato de  $16^\circ$  e  $30,6^\circ$  respectivamente, sendo classificados como hidrofílicos. Ao comparar os dois filmes é possível observar que o filme nanoestruturado apresenta menor hidroflicidade, com o ângulo de contato consideravelmente maior (1,9x) que o filme inicial. Observando a alteração de espessura dos filmes bem como a alteração na hidroflicidade do filme, levando-se em conta que o GO é anfifílico e o PSS é hidrofílico, a diminuição da hidroflicidade do filme deve-se à maior disponibilidade do PEDOT em sua superfície. Pode-se afirmar que o nanoestruturamento alterou a superfície do filme influenciando diretamente na adsorção de gases, isto porque o GO:PEDOT:PSSnano 3% possivelmente possui maior disponibilidade de PEDOT em sua superfície.

#### 4.5.3 Imagens de microscopia óptica, MEV e AFM

Foram obtidas imagens de microscopia óptica, MEV e AFM para o GO:PEDOT:PSSNano 3% e este resultado foi comparado com o GO:PEDOT:PSS 3%.

Através das imagens de microscopia óptica (FIGURA 20) é possível observar que após deposição e secagem os filmes formaram superfícies com coloração azulada e aspecto uniforme.

FIGURA 20 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS PELOS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSNANO 3%



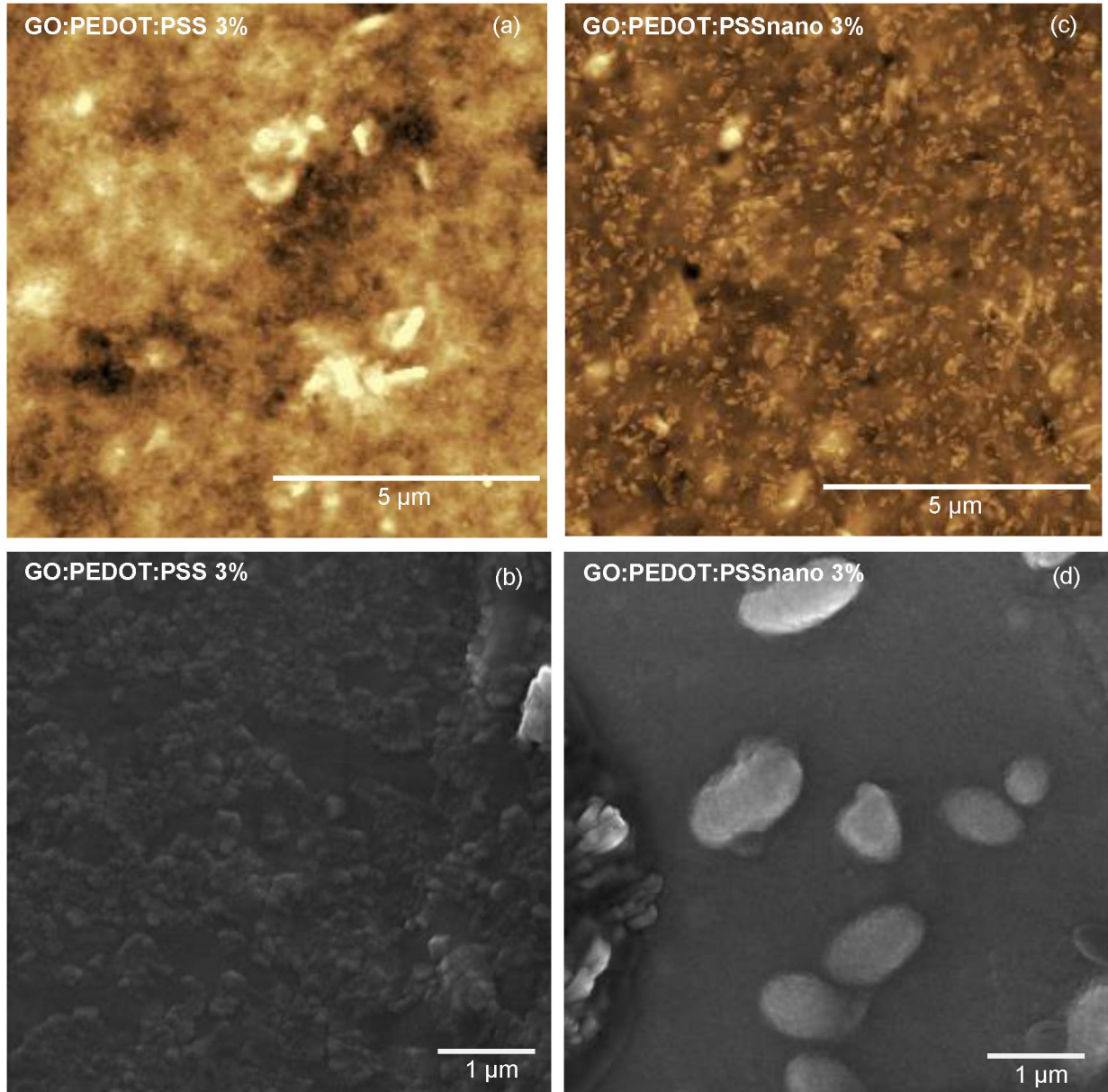
FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Microscopia óptica para o (a) e (b)  
GO:PEDOT:PSS 3% e para o (c) e (d)  
GO:PEDOT:PSSNano 3%.

Ao observar as imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) do GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSNano 3% (FIGURA 21 - a e c) é possível visualizar uma grande diferença nos dois filmes. Quando comparados, o material inicial apresenta superfície mais uniforme mesmo com a formação dos aglomerados

observados na FIGURA 15 - c, no material nanoestruturado é possível identificar a presença de nódulos isolados distribuídos randomicamente e também é possível observar aglomerados de GO.

FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV E AFM PARA AS CAMADAS ATIVAS FORMADAS PELOS COMPÓSITOS DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSNANO 3%



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: AFM e MEV para o (a) e (b) GO:PEDOT:PSS 3% e para o (c) e (d) GO:PEDOT:PSSnano 3%.

Nas imagens de MEV do GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% (FIGURA 21 - b e d) confirmam a diferença na superfície observada nas imagens de AFM, sendo plausível associar os nódulos do material nanoestruturado à “clusters” de PEDOT devido à semelhança observada pela FIGURA 14 - b e devido à menor hidrofobicidade do material aferida pelo ângulo de contato.

#### 4.5.4 Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Foram realizados estudos de absorção através de UV-VIS-NIR no GO:PEDOT:PSSnano 3% para comparação com o GO:PEDOT:PSS 3%. O equipamento utilizado realiza uma troca de lâmpada no comprimento de onda 860 nm, portanto, o salto observado neste comprimento de onda deve ser desconsiderado.

O material nanoestruturado também apresentou a banda em 195 nm e a banda entre 225 nm e 230 nm (FIGURA 22), seguindo o mesmo comportamento dos materiais sem nanoestruturamento.

FIGURA 22 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3%

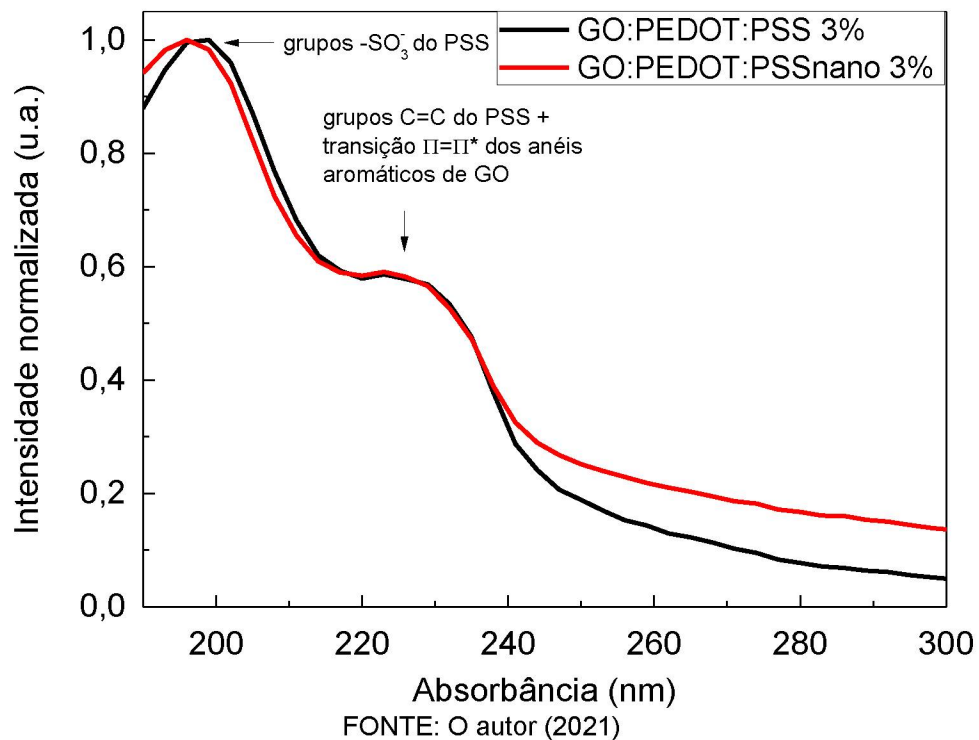
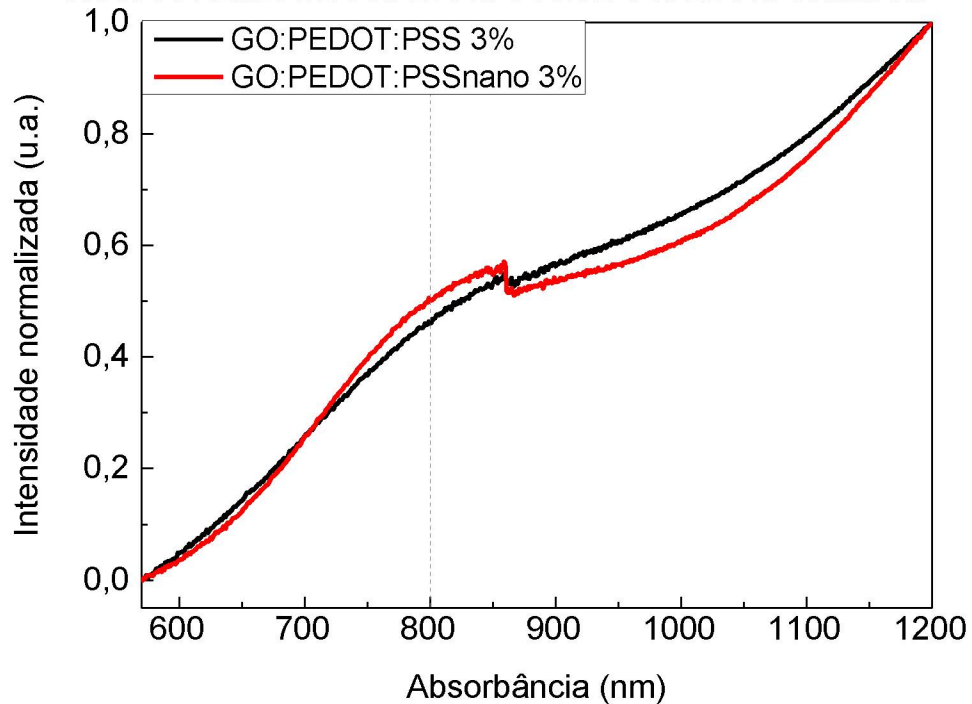


FIGURA 23 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA LUZ VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

A FIGURA 23 possui os espectros de absorção do GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% onde o material nanoestruturado possui banda de absorção mais evidente em torno de 800 nm quando comparado ao material inicial. Isto indica que o GO:PEDOT:PSSnano 3% possui maior disponibilidade de polarons e a ausência de banda no comprimento de onda 600 nm indica que os estados neutros não são dominantes no filme <sup>31; 35; 36; 90; 91</sup>.

#### 4.5.5 Espectroscopia Raman

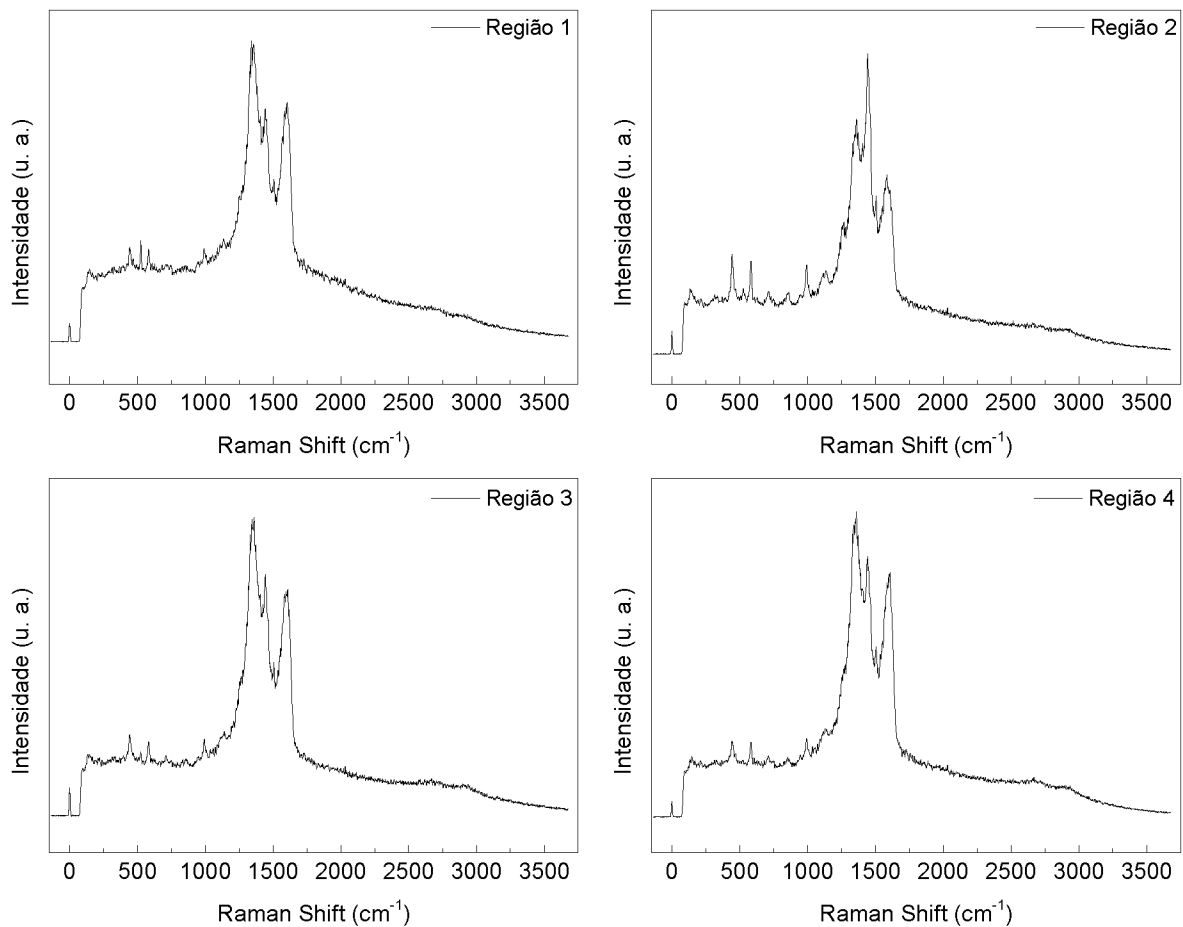
O GO possui as bandas características D, G, 2D e D+G no espectro Raman. A banda D aparece entre 1200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  e corresponde a ligações  $\text{sp}^3$  e/ou defeitos na estrutura e nas ligações de hibridização do  $\text{sp}^2$ , a banda G aparece entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  e é associada às ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ ), a banda 2D ocorre em aproximadamente 2680  $\text{cm}^{-1}$  e é um indicador do número de camadas do material, a banda D+G ocorre em aproximadamente 2900  $\text{cm}^{-1}$  e é modo de combinação das bandas D e G. A relação entre intensidade da banda D e G ( $\frac{I_D}{I_G}$ ) indica a qualidade do material, o aumento

desta relação implica no aumento da quantidade de defeitos, que são associados aos grupos funcionais e à oxidação do GO <sup>87; 92</sup>.

O PEDOT:PSS possui bandas características em 1260, 1365, 1426 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem estiramento vibracional entre anéis aromáticos  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$ , ao estiramento deformacional  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ , estiramento simétrico  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  e estiramento assimétrico  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  <sup>93; 94; 95</sup>.

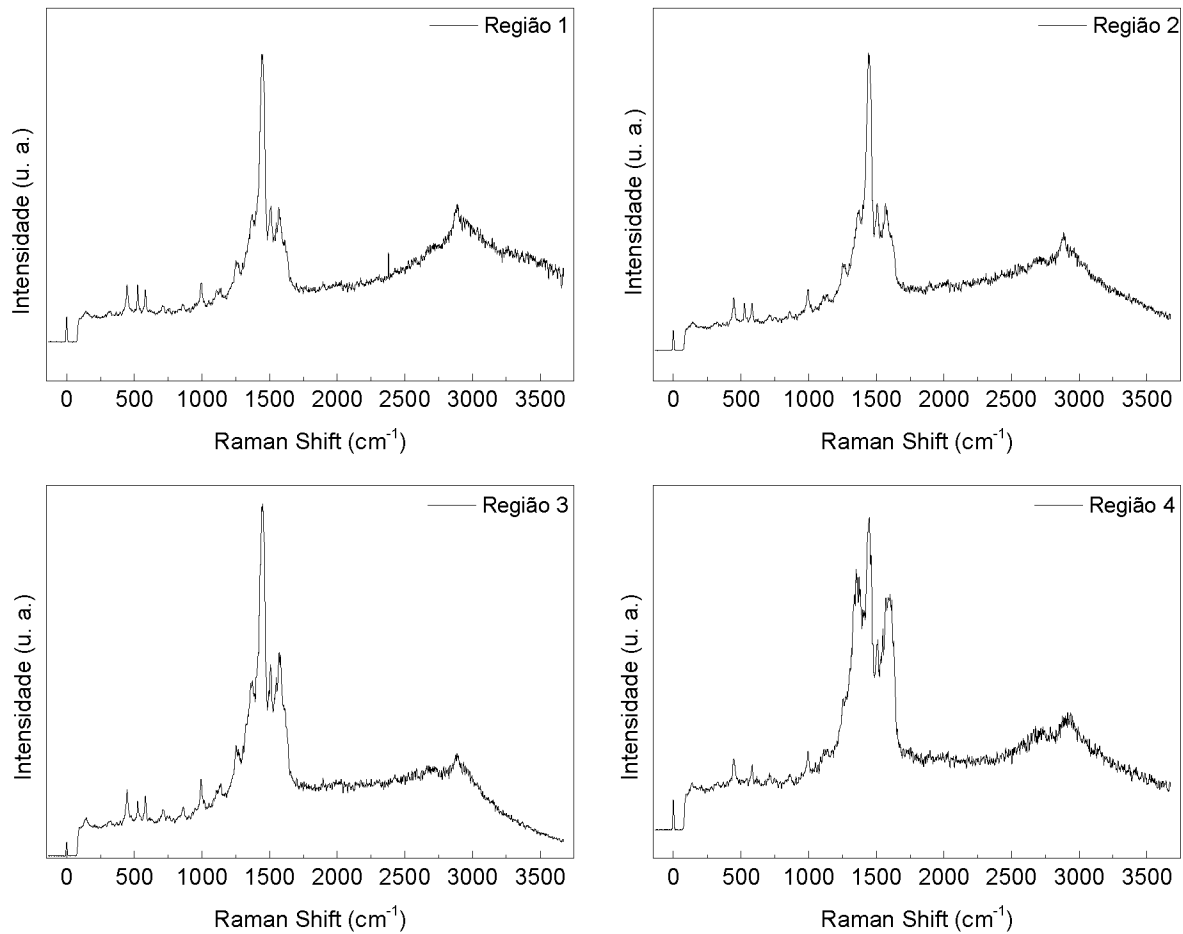
Para as amostras de GO:PEDOT:PSS 3% e de GO:PEDOT:PSSnano 3% foram realizados 15 e 17 espectros em diversas regiões de cada amostra. Para verificar a uniformidade das amostras são apresentados quatro espectros de regiões aleatórios de cada material nas FIGURAS 24 e 25. Os espectros possuem variação na intensidade dos picos observados, mas os deslocamentos possuem uniformidade nos espectros obtidos.

FIGURA 24 - ESPECTRO RAMAN PARA O FILME DE GO:PEDOT:PSS 3% EM QUATRO DIFERENTES REGIÕES



FONTE: O autor (2021)  
 LEGENDA: Espectro Raman para diferentes regiões do filme de GO:PEDOT:PSS 3%

FIGURA 25 - ESPECTRO RAMAN PARA O FILME DE GO:PEDOT:PSSnano 3% EM QUATRO DIFERENTES REGIÕES



FONTE: O autor (2021)

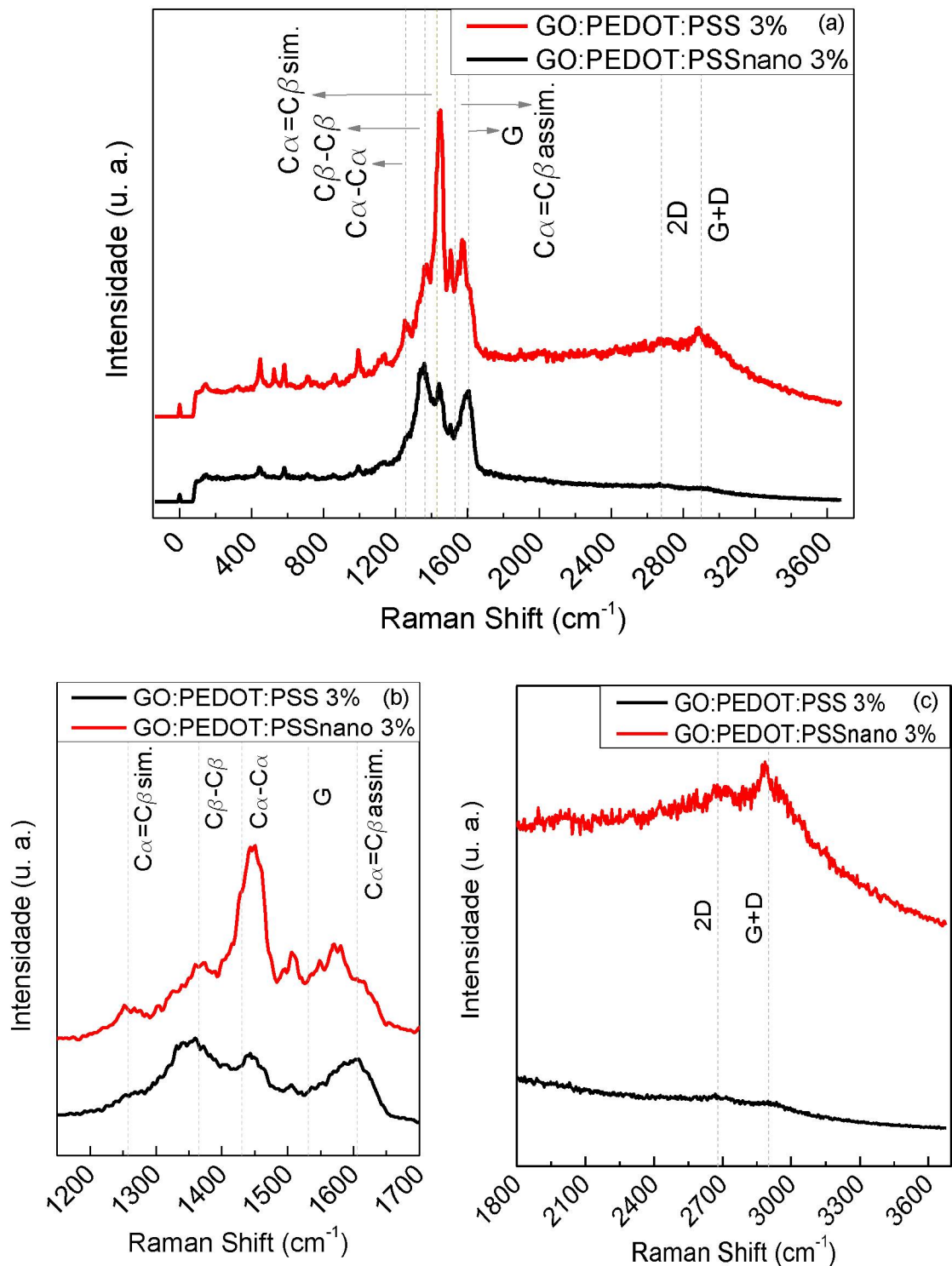
LEGENDA: Espectro Raman para diferentes regiões do filme de GO:PEDOT:PSSnano 3%

FIGURA 26 apresenta para comparação o Espectro Raman para os filmes de GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3%, sendo utilizado um espectro representativo de cada amostra.

No GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% a banda D não pode ser identificada porque está sobreposta às bandas características do PEDOT:PSS, nestes materiais a banda G ocorreu em 1605 e 1607 cm<sup>-1</sup> com intensidades 1253 e 1323 u.a. respectivamente (FIGURA 26 - b).

No GO:PEDOT:PSS 3% foram identificadas as bandas referentes ao PEDOT:PSS em 1359 e 1443 cm<sup>-1</sup>, no material nanoestruturado foi identificado o aparecimento das bandas em 1252, 1373, 1450 e 1570 cm<sup>-1</sup>(FIGURA 26 - b).

FIGURA 26 - ESPECTRO RAMAN PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Espectro Raman para os filmes de GO:PEDOT:PSS 3% e de GO:PEDOT:PSSnano 3% sendo (a) espectro completo de cada filme, espectro ampliado de cada filme na região entre os deslocamentos (b) 1150  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , e (c) 1800  $\text{cm}^{-1}$  e 3700  $\text{cm}^{-1}$

O deslocamento da banda de 1359 para 1373  $\text{cm}^{-1}$  indica um encurtamento do comprimento de conjugação das partes neutras do PEDOT:PSS <sup>45; 93</sup> e o deslocamento da banda de 1443 para 1450  $\text{cm}^{-1}$  indica mudanças conformacionais no anel de tiofeno, mudando a estrutura benzóide para quinóide <sup>81; 88</sup>. A alteração da estrutura benzóide para quinóide implica numa maior quantidade de íons deslocalizados facilitando o transporte de carga e aumentando a quantidade de polarons do material.

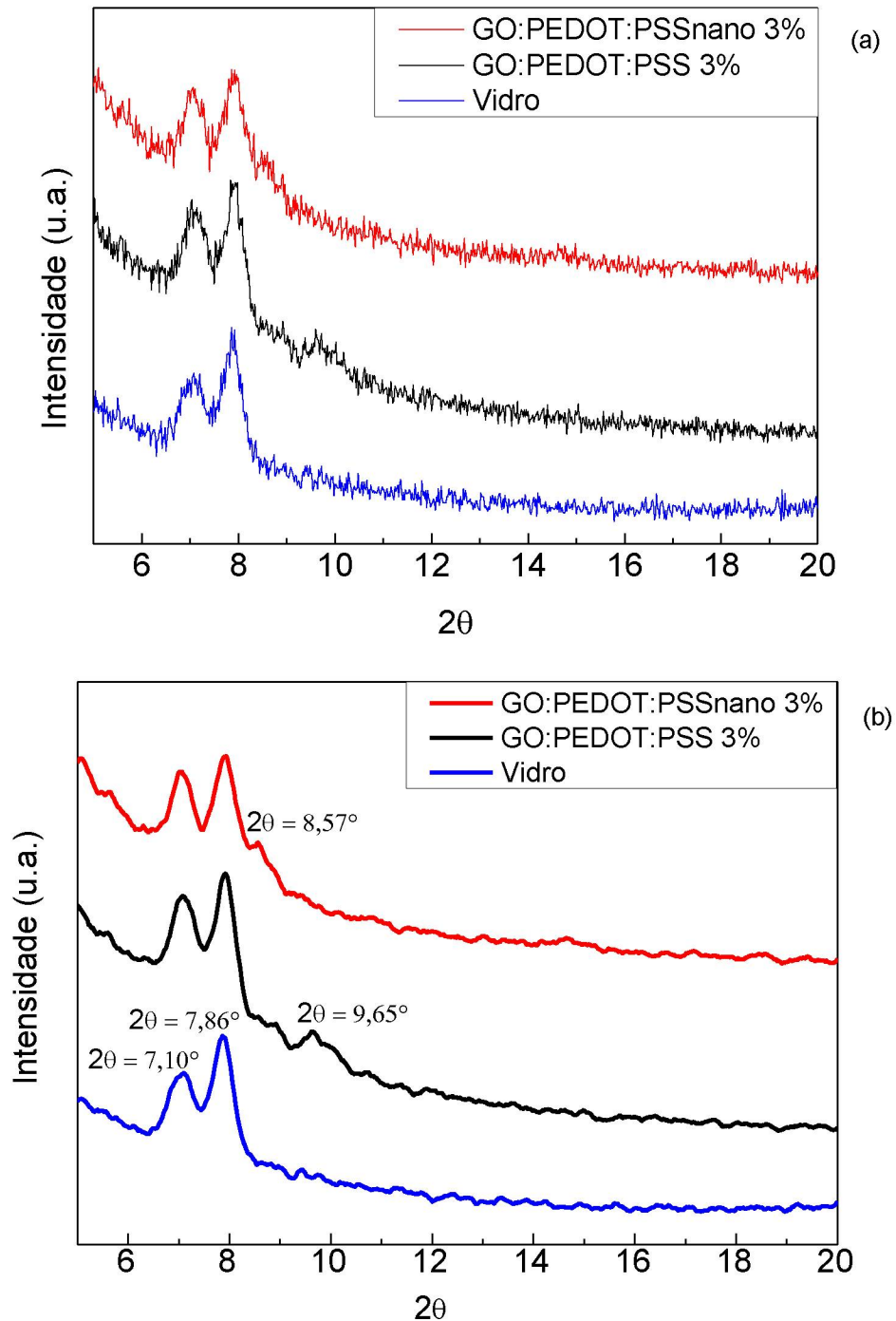
Mesmo não sendo possível identificar a banda D nos filmes é possível afirmar que esta banda é mais intensa no material nanoestruturado, isto porque neste material foi identificada a banda D+G no deslocamento 2886  $\text{cm}^{-1}$  com intensidade de 1172 u.a., que é uma banda de 2ª ordem da combinação das bandas D e G (FIGURA 26 - c).. Também foi identificada discretamente a banda 2D no deslocamento 2680  $\text{cm}^{-1}$  no material nanoestruturado, com intensidade de 1135 u.a., indicando que o GO:PEDOT:PSSnano 3% possui mais camadas de GO que o GO:PEDOT:PSS 3%.

Portanto o nanoestruturamento do material deixou o PEDOT:PSS mais disponível sendo possível observar todas as suas bandas características na espectroscopia Raman, encurtou o comprimento de conjugação das partes neutras, alterou a estrutura benzóide para quinóide, ordenou as camadas de GO e ao mesmo tempo adicionou defeitos no material.

#### 4.5.6 Difração de Raio-X

Para verificar a cristalinidade dos filmes de GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% foram realizadas medidas de DRX no intervalo  $2\theta$  de 5° a 50°. Os materiais apresentaram picos no intervalo de 5° a 20°, o restante do intervalo apresentou-se amorfo. Para a melhor visualização dos picos no GO:PEDOT:PSS 3% e no GO:PEDOT:PSSnano 3% os dados foram tratados por regressão polinomial com janela de dados de  $\pm 2^\circ$  através do filtro digital Savitzky-Golay e foi apresentado o intervalo de 5° a 20°, conforme a FIGURA 27.

FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X PARA OS PARA OS FILMES DE GO:PEDOT:PSS 3% E GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: DRX para os filmes de GO:PEDOT:PSS 3% e de GO:PEDOT:PSSnano 3% (a) sem filtros digitais, (b) com utilização do filtro digital Savitzky-Golay para melhor visualização de picos.

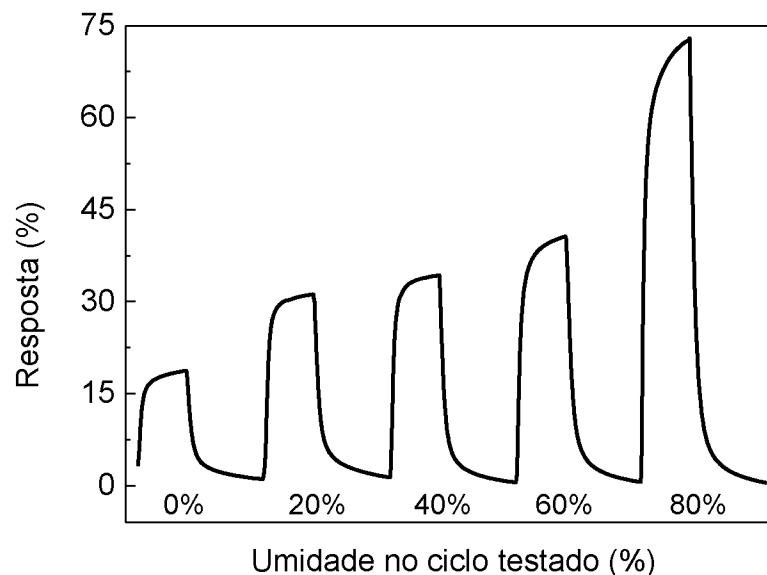
O vidro utilizado como substrato apresentou dois picos diferentes em  $2\theta = 7,10^\circ$  e  $2\theta = 7,86^\circ$ . O GO:PEDOT:PSS 3% apresentou pico em  $2\theta = 9,65^\circ$  e o GO:PEDOT:PSSnano 3% apresentou pico em  $2\theta = 8,57^\circ$ , ambos devido ao plano

(002) do GO. O deslocamento do pico de  $9,65^\circ$  para  $8,57^\circ$  indica o aumento do espaçamento interlamelar, o que ocorre devido a inserção de novos grupos funcionais no GO <sup>87; 96; 97; 98</sup>, o que corrobora com o aparecimento das bandas 2D e G+D na Espectrometria Raman. Portanto o GO:PEDOT:PSS é um filme majoritariamente amorfo e a nanoestruturação aumentou a distância interlamelar devido a inserção de grupos funcionais no GO.

#### 4.5.7 Influência da umidade e da temperatura no compósito GO:PEDOT:PSSnano 3%

Para verificar a influência da umidade e da temperatura foram elaborados sensores utilizando o compósito GO:PEDOT:PSSnano 3%. Nestes dispositivos o aumento da resposta cresceu com o aumento da umidade do ar, o tempo de resposta também aumentou e o tempo de recuperação é estável quando comparados com as medidas no ar seco, conforme apresentado na FIGURA 28 e QUADRO 4.

FIGURA 28 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resposta de dispositivos com camadas ativas de GO:PEDOT:PSSnano 3% a diferentes umidades do ar. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $92 \times 10^3$  ppm de metanol mais a umidade do ar testada.

QUADRO 4 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3%

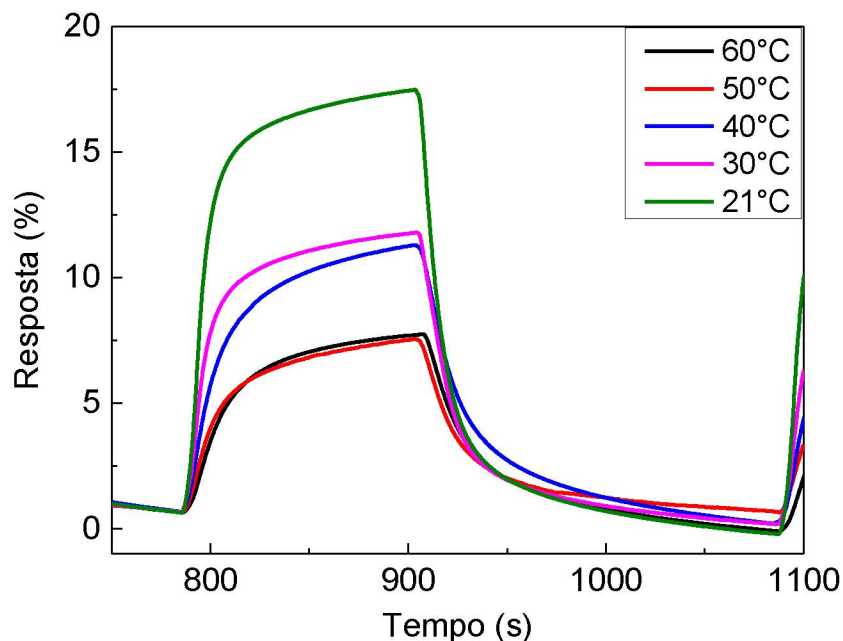
Umidade do ar	Resposta (%)	$\sigma$ (%)	$T_{res}$ (s)	$T_{rec}$ (s)
00%	16,48	0,735	38,69	53,94
20%	28,41	1,516	25,76	52,69
40%	48,98	0,788	35,21	45,79
60%	53,56	0,366	41,76	51,61
80%	72,49	0,837	42,18	40,14

FONTE: O autor (2021)

O aumento da resposta dos sensores devido ao aumento da umidade do ar é associado ao “Efeito Intumescimento” do filme<sup>23; 99</sup> que ao absorver as moléculas de água distorce e aumenta o distúrbio no empacotamento nas cadeias do polímero restringindo o movimento dos portadores de carga e consequentemente aumentado a resistência do filme.

Quando verificada a influência da temperatura os dispositivos tiveram diminuição da resposta com o aumento da temperatura, o tempo de resposta e de recuperação aumentaram quando comparados com as medidas na temperatura ambiente (21 °C), conforme apresentado na FIGURA 29 e QUADRO 5.

FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3%



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resposta de dispositivos com camadas ativas de GO:PEDOT:PSSnano 3% a diferentes temperaturas. Todas as medidas foram realizadas utilizando as temperaturas testadas durante todo o ciclo, alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $92 \times 10^3$  ppm de metanol.

QUADRO 5 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS COM GO:PEDOT:PSSnano 3%

Temperatura	Resposta (%)	$\sigma$ (%)	$T_{res}$ (s)	$T_{rec}$ (s)
21 °C	16,48	0,735	38,69	53,94
30 °C	10,39	0,993	44,30	65,84
40 °C	10,30	0,716	67,87	90,43
50 °C	6,61	0,521	66,14	85,86
60 °C	6,89	0,506	63,10	94,63

FONTE: O autor (2021)

Na temperatura ambiente o PEDOT:PSS de estrutura casca-carço está inchado, a água está em contato com a casca de PSS que é isolante e regula de maneira significativa a condutividade do filme. Quanto este filme é aquecido parte da água é removida, o tamanho e a área das partículas fronteira formadas pela casca de PSS é reduzido e a condutividade do filme é aumentada <sup>43</sup>, com o aumento da condutividade e diminuição da resistência a resposta na detecção do vapor de metanol é diminuída.

Portanto o aumento da temperatura influencia a detecção do vapor de metanol ao aumentar a condutividade do PEDOT:PSS, assim o comportamento do composto GO:PEDOT:PSS quando submetido à temperaturas progressivas é assemelhado ao de materiais semicondutores.

#### 4.5.8 Análise das camadas ativas de GO:PEDOT:PSS e de seu nanoestruturamento

Considerando que o PEDOT:PSS é amorfo, a adição do GO forneceu cristalinidade aos filmes de GO:PEDOT:PSS melhorando sua resposta. Ao observar as imagens de MEV foi possível verificar que as camadas ativas de GO:PEDOT:PSS 3% obtiveram uma superfície diferenciada quando comparada a outras adições. Ao realizar a caracterização elétrica foi constatado que esta camada ativa apresentou melhor resposta, sendo nanoestruturada e novamente caracterizada.

O nanoestruturamento trouxe ao material a inserção de defeitos mas também adicionou grupos funcionais e deixou o PEDOT mais disponível, conforme observado através do método do ângulo de contato, do espectro Raman, do UV-VIS-NIR e das imagens de MEV e AFM. Ao tornar o PEDOT e seus polarons mais disponíveis, a resposta obtida na caracterização elétrica aumentou

significativamente, mas o nanoestruturamento também gerou mais defeitos na camada ativa aumentando a resistência inicial ( $r_0$ ) destes sensores<sup>100</sup>.

No contato do metanol com a camada ativa de GO:PEDOT:PSS possivelmente o metanol oxida perdendo elétrons (que são transferidos para o PEDOT:PSS), estes elétrons consomem os polarons do PEDOT:PSS aumentando a resistência do filme e gerando o sinal de resposta, o que resultou nas medidas elétricas e respostas encontradas.

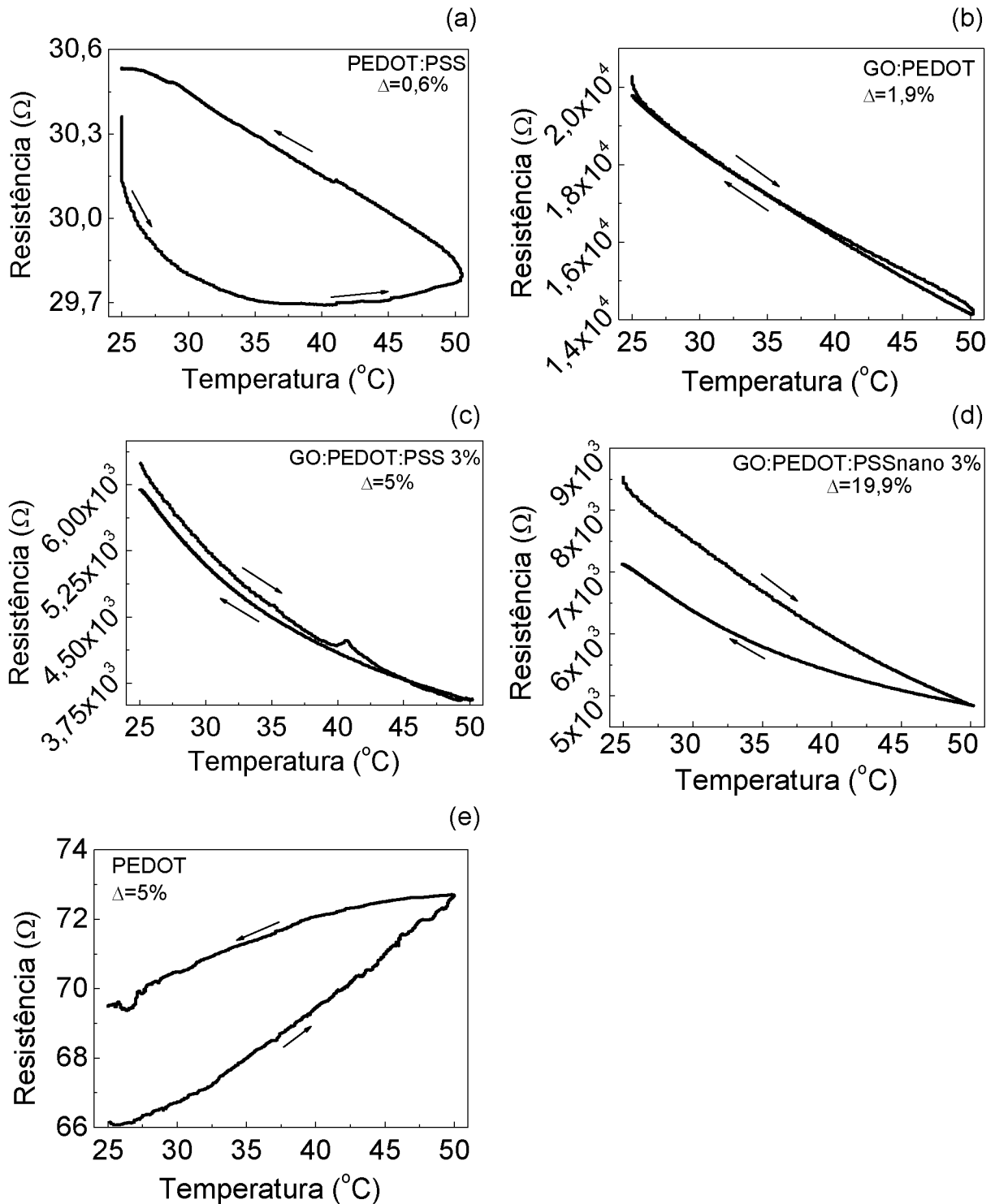
#### 4.6 DEGRADAÇÃO CAUSADA POR TEMPERATURA

Quando a corrente elétrica passa pelo filme testado, ocorre um aumento de temperatura localmente impactando a resposta final do sensor. Para verificar essa influência foram realizadas medições de resistência elétrica em função da temperatura no intervalo de 25°C a 50°C. A variação percentual entre resistência final e inicial está indicada por  $\Delta$  em cada gráfico da FIGURA 30.

Para o filme PEDOT: PSS (FIGURA 30 - a), a resistência elétrica diminuiu com o início do aquecimento, porém, de 40 °C para 50 °C começou a aumentar. Nesse ciclo com a temperatura retornando de 50 °C para 25 °C a resistência elétrica aumentou linearmente, atingindo um valor semelhante à resistência inicial. A diminuição da resistência elétrica ocorrida no início do aquecimento é associada à perda de água do filme, que diminui a distância de tunelamento aumentando a taxa de mobilidade dos portadores de carga, alterando dimensões e área do PSS, levando a um aumento da condutividade e diminuição da resistência no filme<sup>43; 101; 102</sup>.

Os filmes GO:PEDOT, GO:PEDOT:PSS 3% e GO:PEDOT:PSSnano 3% (FIGURA 30 - b, c e d) apresentaram comportamento semelhante, a resistência elétrica diminuiu com o aquecimento do filme e aumentou com a diminuição da temperatura, sendo que ao final do ciclo a resistência elétrica atingiu valor semelhante à resistência inicial. No PEDOT:PSS o aumento da temperatura retira moléculas de água do filme e gera o efeito já citado no item 4.5.7. Ao analisar o composto GO:PEDOT:PSS e GO:PEDOT pode-se atribuir a linearidade entre diminuição de resistência do filme e aumento de temperatura à retirada da água no filme, sendo que o GO absorve energia térmica reduzindo o aquecimento localizado, evitando a degradação momentânea e a perda de condutividade.

FIGURA 30 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS DISPOSITIVOS



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Medidas de resistência x temperatura para: (a) PEDOT:PSS, (b) GO:PEDOT, (c) GO:PEDOT:PSS 3%, (d) GO:PEDOT:PSSnano 3% e (e) PEDOT. Todas as medidas foram realizadas em variando a temperatura entre 25°C e 50°C com fluxo de ar seco de 1 L/min.

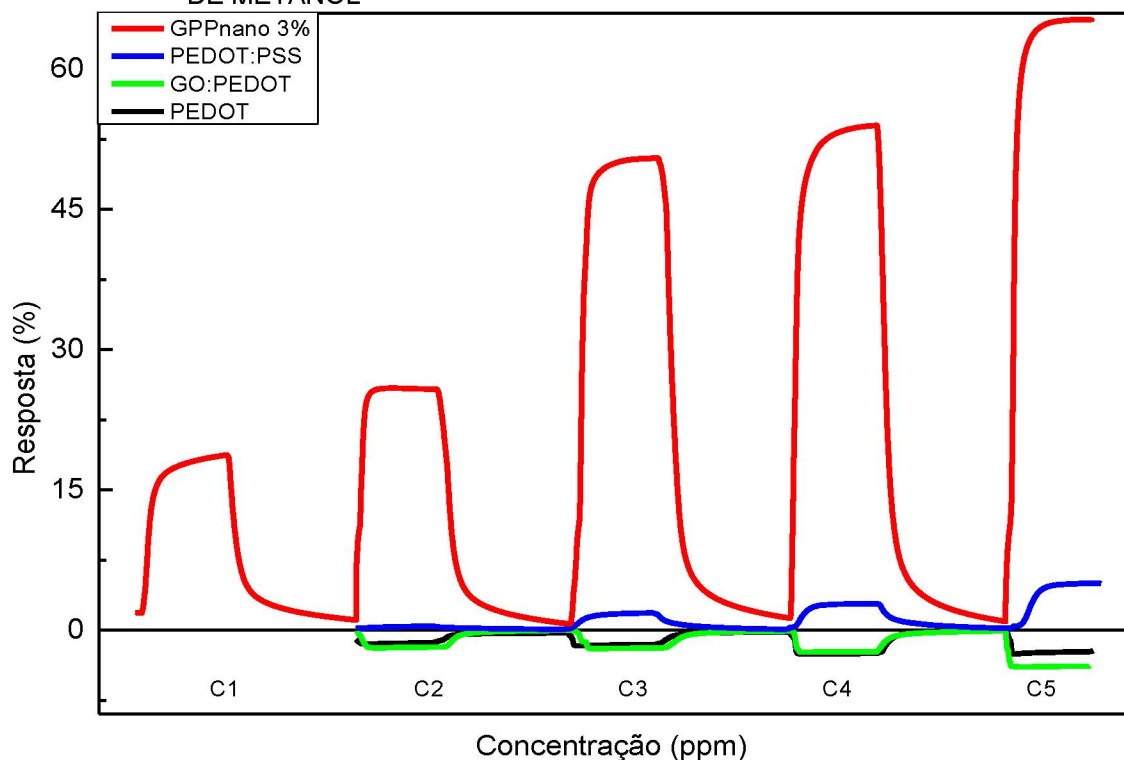
Com a elevação da temperatura no filme de PEDOT (FIGURA 30 – e) o ordenamento do empilhamento entre cadeias lamelares na direção  $d_{100}$  é diminuído, tornando o filme menos ordenado e por consequência menos condutivo<sup>30; 103</sup>.

A variação entre resistência inicial e final ( $\Delta$ ) apresentada pelos filmes estudados não indica degradação permanente no ciclo de temperatura testado.

#### 4.7 SENSITIVIDADE E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram calculadas a sensibilidade e a isoterma de adsorção para o GO:PEDOT:PSSnano 3%, para o PEDOT:PSS, para o GO:PEDOT e para o PEDOT. Todos os sensores testados tiveram sua resposta aumentada à medida que a concentração do vapor de metanol foi aumentada, conforme apresentado na FIGURA 31.

FIGURA 31 - RESPOSTA DOS SENSORES PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE METANOL



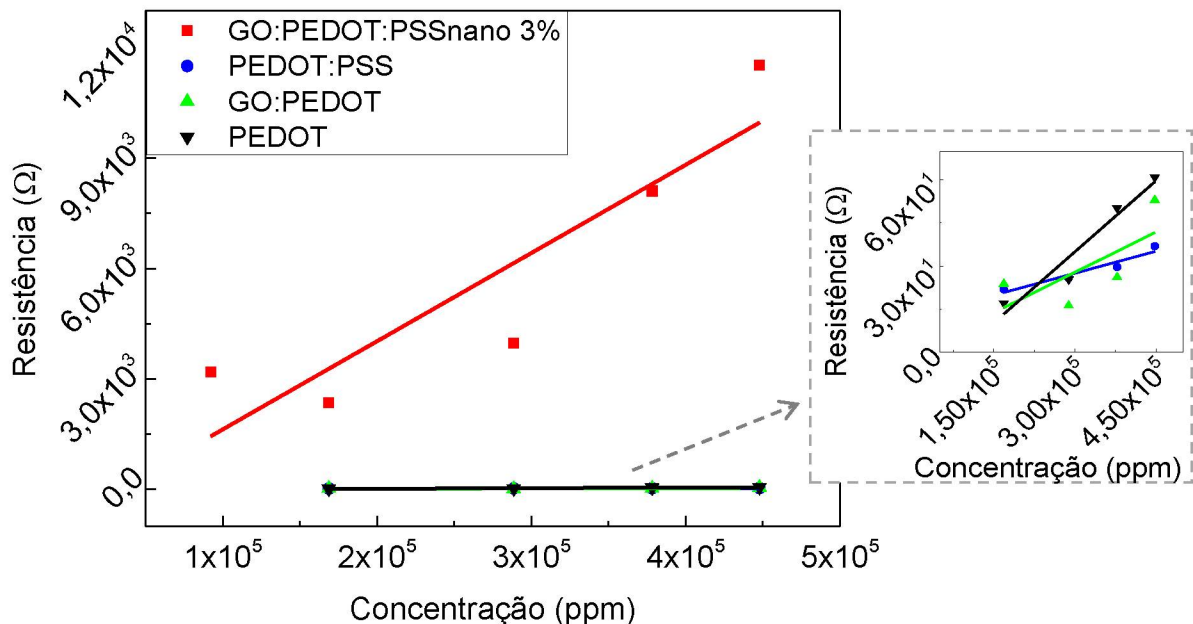
FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resposta de dispositivos com camadas ativas de GO:PEDOT:PSSnano 3%, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e PEDOT para diferentes concentrações de vapor de metanol. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de C1 -  $92 \times 10^3$  ppm, C2 -  $168 \times 10^3$  ppm, C3 -  $288 \times 10^3$  ppm, C4 -  $378 \times 10^3$  ppm e C5 -  $447 \times 10^3$  ppm de metanol.

Os pontos referentes aos valores conhecidos de concentração e valores obtidos de resistência elétrica estão apresentados na FIGURA 32, foi realizado o ajuste linear para cada material estudado e a reta resultante corresponde à calibração do sensor. A inclinação das retas de ajuste linear correspondem à sensibilidade dos sensores, sendo obtidos os valores de  $3,6 \times 10^{-2}$ ,  $1,65 \times 10^{-4}$ ,  $7,48 \times 10^{-5}$  e  $5,12 \times 10^{-5}$  para o GO:PEDOT:PSSnano 3%, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e PEDOT respectivamente.

O material com melhor sensibilidade é o GO:PEDOT:PSSnano 3% o que implica neste material possuir melhor adsorção ao vapor de metanol em comparação aos outros materiais testados.

FIGURA 32 - RESISTÊNCIA DOS SENSORES PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VAPOR DE METANOL PARA OBTENÇÃO DA SENSIBILIDADE



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Resistência dos sensores com camadas ativas de GO:PEDOT:PSSnano 3%, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e PEDOT para diferentes concentrações de vapor de metanol sendo realizado o ajuste linear de pontos e posterior obtenção de valores de sensibilidade. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $92 \times 10^3$  ppm,  $168 \times 10^3$  ppm,  $288 \times 10^3$  ppm,  $378 \times 10^3$  ppm e  $447 \times 10^3$  ppm de metanol.

Após a verificação da sensibilidade dos materiais foram calculadas as isotermas de adsorção. Ao calcular as isotermas de adsorção pelo modelo de Langmuir foi possível observar que o valor do coeficiente de determinação da reta

(R<sup>2</sup>) ficou muito baixo, indicando que este método não é adequado aos sensores estudados. Este resultado era esperado devido às proposições do método, principalmente a que supõe que o plano de adsorção é uniforme e no material estudado isto não ocorre.

Ao calcular as isotermas pelo modelo de Freundlich foram obtidos bons valores para o R<sup>2</sup>, indicando que o modelo e suas proposições são apropriados aos sensores estudados. Os valores de R<sup>2</sup> para os modelos de Langmuir e Freundlich foram apresentados no QUADRO 6.

QUADRO 6 - COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO "R<sup>2</sup>" PARA OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

Camada ativa	R <sup>2</sup> Langmuir	R <sup>2</sup> Freundlich
GO:PEDOT:PSSnano 3%	0,550	0,993
PEDOT:PSS	0,726	0,837
GO:PEDOT	0,335	0,697
PEDOT	0,387	0,776

FONTE: O autor (2021)

Para a obtenção dos valores da isoterma pelo modelo de Freundlich foi utilizada a equação linearizada (8) <sup>65; 79</sup>:

$$\text{Log} \left( \frac{r}{r_0} \right) = \text{Log} K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \text{Log} C_{eq} \quad (8)$$

onde:

$r_0$  = Resistência inicial do filme

$r$  = Resistência final do filme (após exposição)

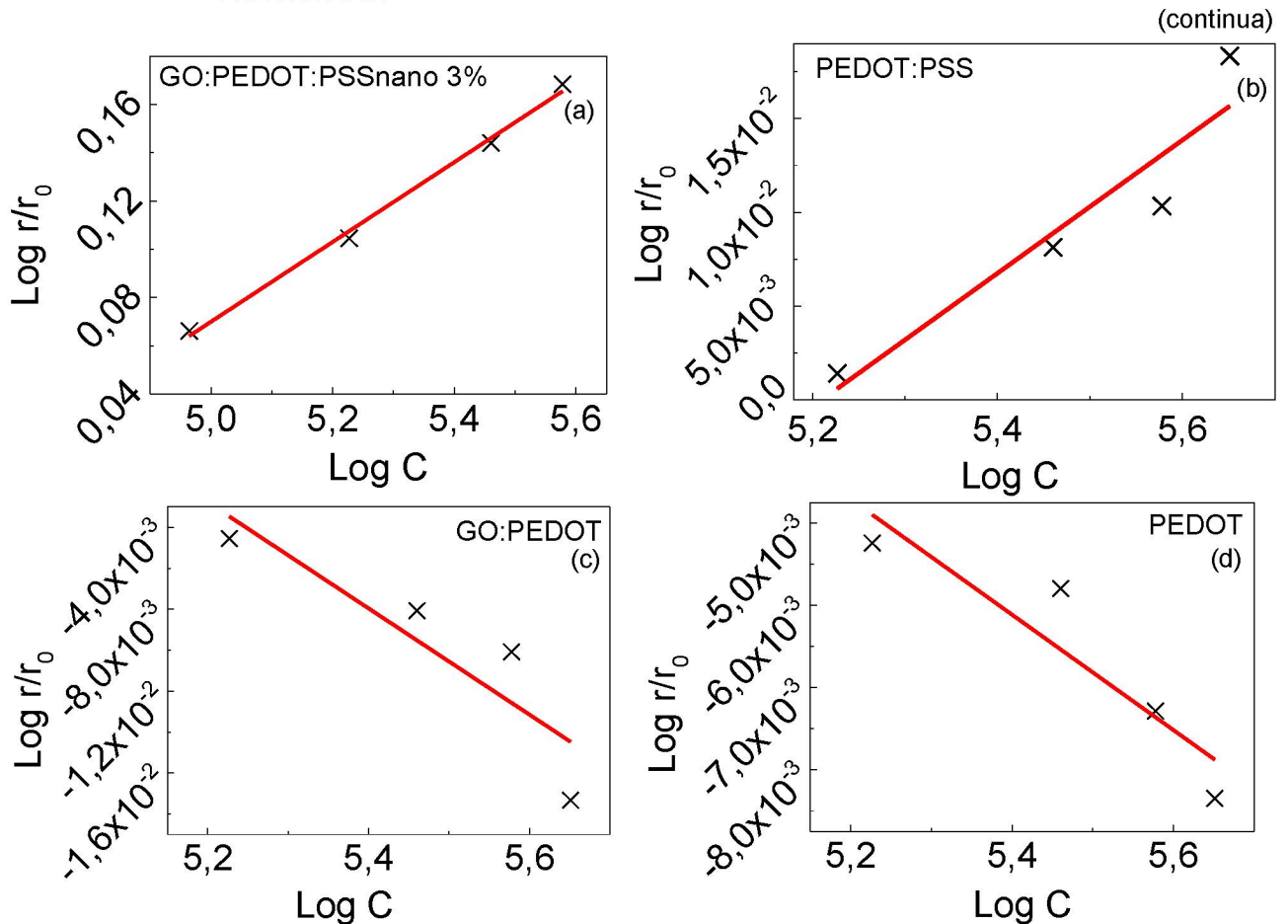
$K_f$  = Constante empírica

$C_{eq}$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato

$n$  = Constante referente a relação entre adsorvato e adsorvente ser favorável ou não a adsorção.

Após plotar o gráfico de  $\text{Log} \left( \frac{r}{r_0} \right) \times \text{Log} C_{eq}$  (FIGURA 33) foram obtidos os valores de  $K_f$  e  $n$  pelas relações geométricas da reta de ajuste linear.

FIGURA 33 - AJUSTE LINEAR DE LOG DE  $\left(\frac{r}{r_0}\right)$  X LOG  $C_{EQ}$  PARA O CÁLCULO DO MODELO DE FREUNDLICH



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Gráficos de  $\log\left(\frac{r}{r_0}\right)$  x  $\log C$  para as camadas ativas de (a) GO:PEDOT:PSSnano 3%, (b) PEDOT:PSS, (c) GO:PEDOT e (d) PEDOT em diversas proporções. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente alternando atmosferas de ar seco e atmosferas de  $92 \times 10^3$  ppm,  $168 \times 10^3$  ppm,  $288 \times 10^3$  ppm,  $378 \times 10^3$  ppm e  $447 \times 10^3$  ppm de metanol.

A inclinação da reta corresponde a  $\frac{1}{n}$  e a intersecção da reta corresponde a  $\ln K_f$ . Quando o  $n$  possui valores na faixa de 1 a 10 a adsorção é favorável, o coeficiente  $K_f$  indica a capacidade adsortiva do material e quanto maior for esta capacidade maior será o  $K_f$ . Ao utilizar o valor de  $\left(\frac{r}{r_0}\right) = 1$  na equação (8), calcula-se o limite de detecção do sensor ( $C_{eq(min)}$ ). Os valores de  $n$ ,  $K_f$  e do  $C_{eq(min)}$  podem ser observados no QUADRO 7.

QUADRO 7 - LIMITE DE DETECÇÃO E CONSTANTES CALCULADAS PELO MODELO DE FREUNDLICH

Camada ativa	$n$	$K_f$	$C_{eq(min)}$
GO:PEDOT:PSSnano 3%	6,05	0,175	37.716
PEDOT:PSS	28,17	0,653	162.256
GO:PEDOT	38,55	1,355	123.853
PEDOT	142,45	1,076	33.989

FONTE: O autor (2021)

Os valores de  $K_f$  destes materiais indicam que os materiais sem PSS possuem melhor capacidade adsorptiva, porém não tem adsorção favorável ao vapor de metanol. Nos materiais estudados o único que apresentou adsorção favorável ao vapor de metanol foi o GO:PEDOT:PSSnano 3%.

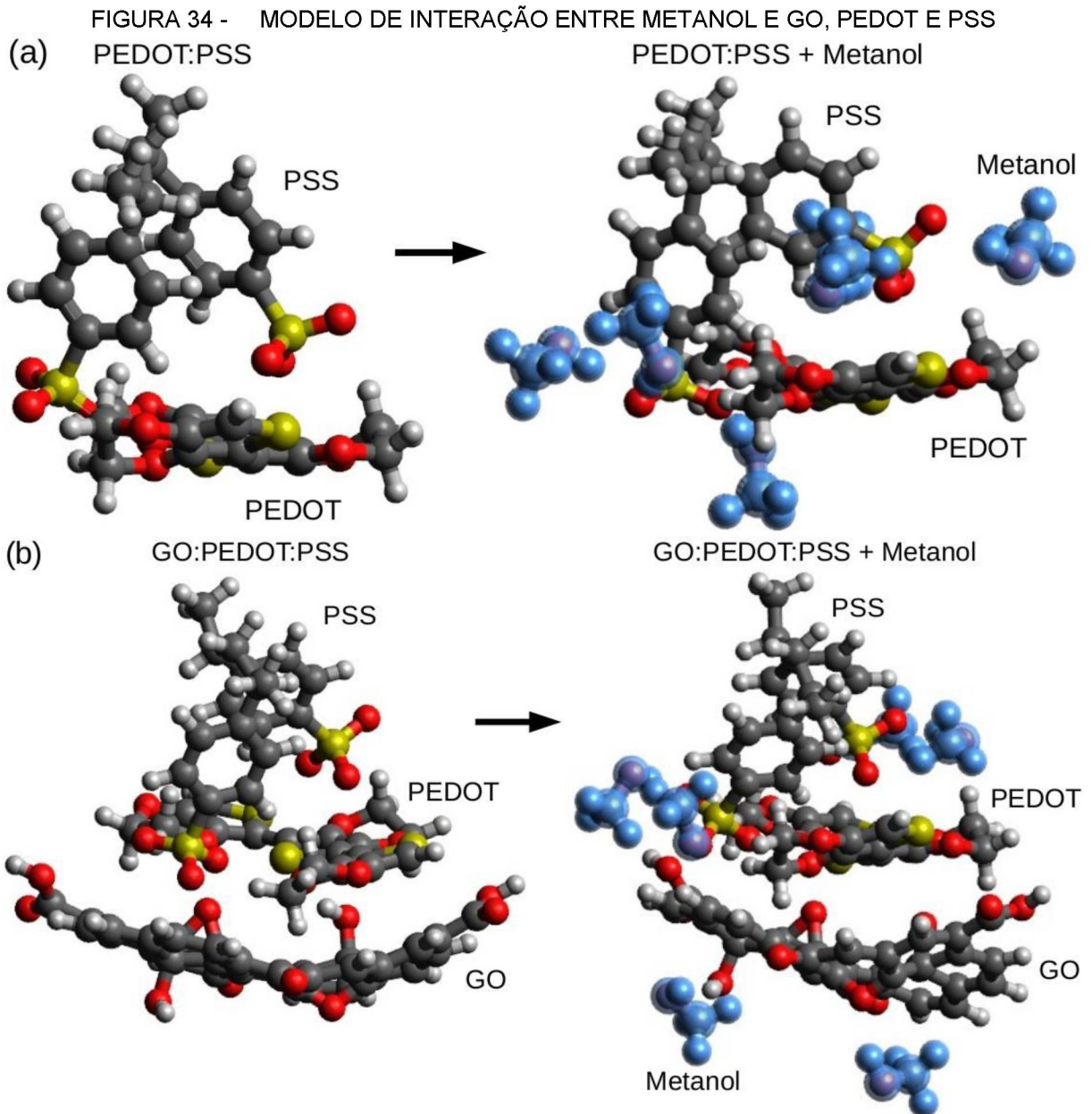
Os valores calculados e apresentados no QUADRO 7 correspondem ao comportamento do sensor na prática e corroboram com a sensibilidade obtida, onde o GO:PEDOT:PSSnano 3% apresenta melhor detecção e melhor resposta mesmo não possuindo o melhor  $K_f$ , este comportamento é relacionado à sua estrutura diferenciada que favorece a adsorção e detecção de metanol.

#### 4.8 ANÁLISE TEÓRICA

Tentando elucidar os efeitos obtidos a partir dos experimentos, colaboradores do nosso grupo realizaram cálculos envolvendo Teoria do Funcional da Densidade (DFT) simulando os sistemas de interação de moléculas de metanol com PEDOT:PSS e com GO:PEDOT:PSS<sup>104</sup>.

As energias totais dos sistemas foram calculadas, e a partir delas a energia de adsorção das moléculas de metanol. Esta grandeza é definida como a diferença entre a energia de todo o sistema, incluindo as moléculas adsorvidas e a soma das energias dos sistemas isolados correspondentes<sup>105; 106</sup>. Valores negativos para a energia de adsorção indicam um favorecimento das moléculas de metanol para serem adsorvidas no PEDOT:PSS ou no GO:PEDOT:PSS<sup>107</sup>.

A partir das simulações<sup>104</sup> foi possível verificar a interação preferencial do metanol com os oxigênios presentes no PSS, PEDOT e GO, especificamente o hidrogênio ligado ao oxigênio na molécula de metanol é atraído pelos átomos de oxigênio (FIGURA 34). A energia de adsorção calculada é semelhante para PEDOT:PSS e o GO:PEDOT:PSS, com média de -0,88 eV e -0,69 eV respectivamente e estes valores podem ser considerados elevados<sup>108</sup>.



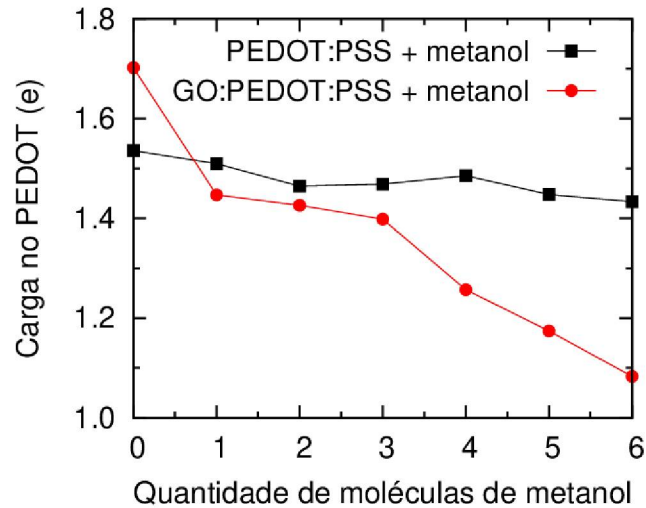
Fonte: Adaptado de Alves et al (2021)<sup>104</sup>

Legenda: Estruturas otimizadas de (a) PEDOT:PSS e de (b) GO:PEDOT:PSS com e sem moléculas de metanol. As figuras que representam o GO e o PEDOT:PSS possuem o oxigênio representado na cor vermelha, o hidrogênio na cor cinza claro e o carbono na cor cinza escura. As figuras que representam o metanol possuem seus átomos representados em azul com exceção do hidrogênio (do metanol) que se liga aos oxigênios do GO e PEDOT:PSS, este hidrogênio específico está representado na cor roxa.

Foi avaliada a carga no PEDOT a medida que moléculas de metanol são adicionadas. Inicialmente, na ausência de metanol, foi verificado que o GO causa uma dopagem adicional no PEDOT, conforme a FIGURA 35. Esse resultado indica que a inclusão do GO junto com o PEDOT:PSS pode aumentar a concentração de

estados vazios no PEDOT. Esse resultado corrobora com nossas medidas que indicaram uma maior concentração de polarons nos compósitos GO:PEDOT:PSS.

FIGURA 35 - INTERAÇÃO ENTRE METANOL E GO, PEDOT E PSS



Fonte: Adaptado de Alves et al (2021) <sup>104</sup>

Em relação à influência das moléculas de metanol foi observado que o efeito de passivação existe e é muito mais acentuado em GO:PEDOT: PSS do que em PEDOT: PSS indicando que as moléculas de metanol podem interromper mais fortemente a dopagem de PEDOT na presença de GO <sup>104</sup>. Esse efeito ajuda a explicar o aumento mais pronunciado da resistência elétrica (resposta) dos filmes finos de GO:PEDOT:PSS ao serem expostos ao metanol.

## 5. CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos sensores de gás com a utilização de filmes finos de GO:PEDOT:PSS em diversas proporções e filmes de GO:PEDOT e de PEDOT, com análise de suas propriedades para possível detecção em espaço confinado.

As camadas ativas GO:PEDOT e PEDOT proporcionaram filmes espessos e por este motivo sua resposta e sensibilidade resultaram em valores reduzidos, na exposição do PEDOT e GO:PEDOT aos vapores de etanol e metanol o PEDOT possivelmente cedeu elétrons gerando buracos, aumentando a condutividade e transporte de carga e conseqüentemente a resistência medida durante a exposição diminuiu.

Nos filmes de GO:PEDOT:PSS a melhor resposta ocorreu no GO:PEDOT:PSS 3% e seu nanoestruturamento gerou o filme GO:PEDOT:PSSnano 3%.

A nanoestruturação aumentou a resposta do sensor em 2,5x, a partir do estudo dos filmes foi possível compreender as propriedades que são benéficas ao sensoriamento de gases, sendo que o nanoestruturamento foi essencial para realizar uma detecção otimizada. O nanoestruturamento introduziu defeitos no filme, tornou o PEDOT mais disponível no formato cluster e aumentou a resistência inicial do filme ( $R_0$ ). Na exposição do GO:PEDOT:PSS aos vapores de etanol e metanol o gás possivelmente oxidou perdendo elétrons, consumiu os polarons e conseqüentemente aumentou a resistência do filme aumentando também a intensidade do sinal de resposta.

A análise teórica por DFT corroborou o comportamento observado na caracterização elétrica. Os resultados obtidos pelo cálculo da sensibilidade e da isoterma de Freundlich correspondem ao comportamento do sensor na prática, onde o GO:PEDOT:PSSnano 3% apresentou maior resposta.

Portanto, existe uma dependência entre superfície x adsorção x sinal de resposta, o nanoestruturamento de camadas ativas foi primordial para aperfeiçoar a detecção de gases e sensores de GO:PEDOT:PSS podem ser aplicados ao espaço confinado.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros englobam:

- Estudar diferentes substratos buscando desenvolver sensores flexíveis com maior campo de aplicação e melhor adaptabilidade a equipamentos reduzidos;
- Estudar diferentes formas de deposição da camada ativa para uniformizar características como espessura obtendo maior controle tecnológico;
- Aprimorar a concentração das camadas ativas de PEDOT e GO:PEDOT para aplicação em sensores de gases buscando diminuir sua concentração para obtenção de camadas mais finas;
- Realizar testes com outros gases para a camada ativa de PEDOT e GO:PEDOT buscando obter adsorção favorável e melhor aplicabilidade para estes materiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 Três pessoas morrem e uma é hospitalizada ao inalar gás tóxico em tanque no Ceará. Disponível em : <<https://diariodonordeste.verdesmares.com.br/seguranca/tres-funcionarios-de-ong-morrem-1.1838518>>, 2017. Acesso em: 11 jul. 21.
- 2 SRIHARI, V. et al. Overview on Safety Guidelines for Confined Space Working Environment. **International Journal of Engineering and Management Research (IJEMR)**, v. 7, n. 6, p. 158-164, 2017. ISSN 2394-6962.
- 3 ZHENG, Y. et al. Chemically modified graphene/PEDOT: PSS nanocomposite films for hydrogen gas sensing. **Carbon**, v. 81, p. 54-62, 2015. ISSN 0008-6223.
- 4 HASANI, A. et al. Sensor for volatile organic compounds using an interdigitated gold electrode modified with a nanocomposite made from poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) and ultra-large graphene oxide. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 7-8, p. 1551-1559, 2015. ISSN 0026-3672.
- 5 EMPREGO., B. M. D. T. E. **NR-33 Segurança e saúde nos trabalhos em espaço confinado**. Rio de Janeiro 2012.
- 6 BRUM, M. C. B. What Conditions Should Be Assessed in Evaluating Individuals Who Work in Confined Spaces? **Journal of occupational and environmental medicine**, v. 58, n. 4, p. e152-3, 2016. ISSN 1536-5948.
- 7 SELMAN, J. et al. Work-related traumatic fatal injuries involving confined spaces in Australia, 2000-2012. **Journal of Health, Safety and Environment**, v. 33, n. 2, 2017.
- 8 BRASIL, M. D. T. E. E. et al. Anuário Estatístico de Acidentes do Trabalho : AEAT 2019. Brasília: MPS/DATAPREV/TEM, 2019. Acesso em: 08/07/2021.
- 9 NAGHAVI, Z.; MORTAZAVI, S. B.; HAJIZADEH, E. Exploring the contributory factors of confined space accidents using accident investigation reports and semistructured interviews. **Safety and health at work**, v. 10, n. 3, p. 305-313, 2019. ISSN 2093-7911.
- 10 HANDLOS, P. et al. A fatal case of gas intoxication in silage pit. **Journal of forensic sciences**, v. 63, n. 6, p. 1904-1907, 2018. ISSN 0022-1198.
- 11 CHEN, C.; RENIERS, G. Chemical industry in China: The current status, safety problems, and pathways for future sustainable development. **Safety science**, v. 128, p. 104741, 2020. ISSN 0925-7535.

- 12 BOTTI, L. et al. An integrated holistic approach to health and safety in confined spaces. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 55, p. 25-35, 2018. ISSN 0950-4230.
- 13 DOS SANTOS, F. A. **Processamento de grafeno oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores**. 2012. 110 (Mestrado). Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 14 MARIANO, L. C. et al. Electrical and morphological study of carbon nanotubes/polyaniline composite films: A model to explain different tunneling regimes induced by a vertical electric field. **Thin Solid Films**, v. 636, p. 314-324, 2017. ISSN 0040-6090.
- 15 ZHANG, R.-S.; JIANG, J.-W. The art of designing carbon allotropes. **Frontiers of Physics**, v. 14, n. 1, p. 1-17, 2019. ISSN 2095-0470.
- 16 LIU, W.-D. et al. Carbon allotrope hybrids advance thermoelectric development and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, p. 110800, 2021. ISSN 1364-0321.
- 17 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: (Ed.). **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**: World Scientific, 2010. p.11-19.
- 18 CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225-229, 2013. ISSN 0008-6223.
- 19 HOU, Y. et al. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2392-2402, 2020. ISSN 0272-8842.
- 20 CHANG, W.-T. et al. Graphene oxide synthesis using microwave-assisted vs. modified Hummer's methods: Efficient fillers for improved ionic conductivity and suppressed methanol permeability in alkaline methanol fuel cell electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 414, p. 86-95, 2019. ISSN 0378-7753.
- 21 ZAABA, N. et al. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. **Procedia engineering**, v. 184, p. 469-477, 2017. ISSN 1877-7058.
- 22 ALKHOUSAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997-24007, 2020. ISSN 0272-8842.
- 23 PHAN, D.-T.; CHUNG, G.-S. Effects of rapid thermal annealing on humidity sensor based on graphene oxide thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 1050-1055, 2015. ISSN 0925-4005.

- 24 LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998. ISSN 1520-6106.
- 25 MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014. ISSN 0100-4042.
- 26 MATOS, C. F. D. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. 2015. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 27 NEVES, M. F. F. D. et al. **Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO)** Depositante: Universidade Federal do Paraná. BR 10 2020 012497 8. Depósito: 19 jun. 2020.
- 28 FAN, Z.; OUYANG, J. Thermoelectric Properties of PEDOT: PSS. **Advanced Electronic Materials**, p. 1800769, 2019. ISSN 2199-160X.
- 29 KAYSER, L. V.; LIPOMI, D. J. Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS. **Advanced Materials**, v. 31, n. 10, p. 1806133, 2019. ISSN 0935-9648.
- 30 GUEYE, M. N. et al. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. **Progress in Materials Science**, v. 108, p. 100616, 2020. ISSN 0079-6425.
- 31 DAS NEVES, M. F. et al. Conductive ink based on PEDOT nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues. **Synthetic Metals**, v. 272, p. 116657, 2021. ISSN 0379-6779.
- 32 SUN, K. et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 7, p. 4438-4462, 2015. ISSN 1573-482X.
- 33 SONG, H. et al. Tunable thermoelectric properties of free-standing PEDOT nanofiber film through adjusting its nanostructure. **Synthetic Metals**, v. 275, p. 116742, 2021. ISSN 0379-6779.
- 34 ELSCHER, A. et al. **PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer**. CRC press, 2010. ISBN 1420069128.
- 35 YEMATA, T. A. et al. Modulation of the doping level of PEDOT: PSS film by treatment with hydrazine to improve the Seebeck coefficient. **RSC Advances**, v. 10, n. 3, p. 1786-1792, 2020.

- 36 BONTAPALLE, S.; VARUGHESE, S. Understanding the mechanism of ageing and a method to improve the ageing resistance of conducting PEDOT: PSS films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 171, p. 109025, 2020. ISSN 0141-3910.
- 37 PARADEE, N.; SIRIVAT, A. Synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. **Polymer international**, v. 63, n. 1, p. 106-113, 2014. ISSN 0959-8103.
- 38 INOUE, H. et al. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) grains synthesized by solvent-free chemical oxidative polymerization. **Chemistry Letters**, v. 48, n. 8, p. 968-970, 2019. ISSN 0366-7022.
- 39 YANO, H. et al. Fully soluble self-doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm<sup>-1</sup>. **Science advances**, v. 5, n. 4, p. eaav9492, 2019. ISSN 2375-2548.
- 40 OUYANG, J. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. **Displays**, v. 34, n. 5, p. 423-436, 2013. ISSN 0141-9382.
- 41 ZHAO, Q. et al. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2014. ISSN 1556-276X.
- 42 FAN, Z.; OUYANG, J. Thermoelectric properties of PEDOT: PSS. **Advanced Electronic Materials**, v. 5, n. 11, p. 1800769, 2019. ISSN 2199-160X.
- 43 ZHOU, J. et al. The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 46, p. 9903-9910, 2014.
- 44 HORII, T. et al. Synthesis of highly conductive PEDOT: PSS and correlation with hierarchical structure. **Polymer**, v. 140, p. 33-38, 2018. ISSN 0032-3861.
- 45 BORGES, B. G. A. et al. Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and PEDOT: PSS composites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 2, p. 736-743, 2019.
- 46 ZHAO, F. et al. Study on the solar energy absorption of hybrid solar cells with trapezoid-pyramidal structure based PEDOT: PSS/c-Ge. **Solar Energy**, v. 204, p. 635-643, 2020. ISSN 0038-092X.
- 47 SUN, Z. et al. Performance-Enhancing Approaches for PEDOT: PSS-Si Hybrid Solar Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 10, p. 5036-5055, 2021. ISSN 1433-7851.

- 48 HUANG, D. et al. Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT: PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability. **Nanoscale**, v. 9, n. 12, p. 4236-4243, 2017.
- 49 LEE, D.-Y.; NA, S.-I.; KIM, S.-S. Graphene oxide/PEDOT: PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. **Nanoscale**, v. 8, n. 3, p. 1513-1522, 2016.
- 50 YU, J. C. et al. Highly efficient polymer-based optoelectronic devices using PEDOT: PSS and a GO composite layer as a hole transport layer. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 3, p. 2067-2073, 2014. ISSN 1944-8244.
- 51 LIMA, L. et al. Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 105106, 2016. ISSN 0022-3727.
- 52 ADEKOYA, G. J.; SADIKU, R. E.; RAY, S. S. Nanocomposites of PEDOT: PSS with Graphene and its Derivatives for Flexible Electronic Applications: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, n. 3, p. 2000716, 2021. ISSN 1438-7492.
- 53 SAYYAD, P. W. et al. Chemiresistive SO<sub>2</sub> sensor: graphene oxide (GO) anchored poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (4styrenesulfonate)(PEDOT: PSS). **Applied Physics A**, v. 126, n. 11, p. 1-8, 2020. ISSN 1432-0630.
- 54 LI, Q. et al. GO/PEDOT modified biocathodes promoting CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub> in microbial electrosynthesis. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 6, p. 2987-2997, 2020.
- 55 LIU, Y. et al. GO/PEDOT: NaPSS modified cathode as heterogeneous electro-Fenton pretreatment and subsequently aerobic granular sludge biological degradation for dye wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 700, p. 134536, 2020. ISSN 0048-9697.
- 56 HAN, Y. et al. Capacitance properties of graphite oxide/poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 2, p. 892-898, 2011. ISSN 0021-8995.
- 57 ABDAL, M. A. A. M. et al. Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nanofiber for supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 192, p. 161-169, 2017. ISSN 0254-0584.
- 58 KIM, I.; CHOI, W. Hybrid gas sensor having TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **International Journal of Nanotechnology**, v. 14, n. 1-6, p. 155-165, 2017. ISSN 1475-7435.

- 59 JAISWAL, J. et al. MoS<sub>2</sub> hybrid heterostructure thin film decorated with CdTe quantum dots for room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 305, p. 127437, 2020. ISSN 0925-4005.
- 60 WEBSTER, J. G.; EREN, H. **Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Two-Volume Set**. CRC press, 2018. ISBN 1439863261.
- 61 LI, W. et al. Nafion-based methanol gas sensor for fuel cell vehicles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 311, p. 127905, 2020. ISSN 0925-4005.
- 62 WANG, F. et al. Low temperature and fast response hydrogen gas sensor with Pd coated SnO<sub>2</sub> nanofiber rods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 7234-7242, 2020. ISSN 0360-3199.
- 63 TIERNEY, M. J.; KIM, H. O. L. Electrochemical gas sensor with extremely fast response times. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 23, p. 3435-3440, 1993. ISSN 0003-2700.
- 64 JUBINVILLE, P. et al. **Selective in-plane Fabry-Pérot gas sensor functionalized with polymer**. Optical MEMS and Nanophotonics (OMN), 2017 International Conference on: IEEE, 2017. 1-2 p.
- 65 EISING, M. et al. Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 25-33, 2017. ISSN 0925-4005.
- 66 CARUSO, M. J. et al. A new perspective on magnetic field sensing. **SENSORS-PETERBOROUGH-**, v. 15, p. 34-47, 1998. ISSN 0746-9462.
- 67 CHEN, Y.-C.; SHEN, Y.-R.; HSIAO, C.-L. A carbon monoxide interdigitated-capacitor gas sensor based upon a n-type Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-6, 2017. ISSN 0957-4522.
- 68 CHEN, J. et al.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, p. 582-586, 2005. ISSN 1521-4095.
- 69 HASTIR, A.; KOHLI, N.; SINGH, R. C. Ag Doped ZnO Nanowires as Highly Sensitive Ethanol Gas Sensor. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 9, p. 9476-9480, 2017. ISSN 2214-7853.
- 70 WANG, F.; GU, H.; SWAGER, T. M. Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 16, p. 5392-5393, 2008. ISSN 0002-7863.
- 71 CRETU, V. et al. **Hydrogen Gas Sensor Based on Nanograined Pd/ $\alpha$ -MnO<sub>3</sub> Belts**. 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering: Springer, 2016. 361-364 p.

- 72 DOS REIS, M. A. et al. Development of a chemiresistor sensor based on polymers-dye blend for detection of ethanol vapor. **Sensors**, v. 10, n. 4, p. 2812-2820, 2010.
- 73 GUTERRES, F. et al. Adsorção de azul de metileno por zeólita sintetizada a partir das cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS. **Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-Congrega Urcamp**, p. 118-129, 2018. ISSN 2526-4397.
- 74 LUCENA, G. et al. Potencial de uso do carvão devolatilizado da gaseificação como material adsorvente. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 4, 2019. ISSN 2317-3203.
- 75 ALLEONI, L.; CAMARGO, O.; CASAGRANDE, J. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.
- 76 GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137-146, 2017. ISSN 0167-7322.
- 77 PUTRO, J. N. et al. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose–bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166-177, 2017. ISSN 1387-1811.
- 78 KHAYYUN, T. S.; MSEER, A. H. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. **Applied Water Science**, v. 9, n. 8, p. 1-8, 2019. ISSN 2190-5495.
- 79 BOZORFIAN, A. Investigation and comparison of experimental data of ethylene dichloride adsorption by Bagasse with adsorption isotherm models. **Chemical Review and Letters**, v. 3, n. 2, p. 79-85, 2020. ISSN 2676-7279.
- 80 RAJAHMUNDRY, G. K. et al. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. **Chemosphere**, v. 276, p. 130176, 2021. ISSN 0045-6535.
- 81 DAS NEVES, M. F. F. et al. Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT: PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 21, p. 215107, 2019. ISSN 0021-8979.
- 82 GALVÃO, A. C. et al. Extração do óleo da polpa do abacate com Metanol e Etanol a diferentes temperaturas. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 304-310, 2013. ISSN 2179-460X.
- 83 LUAN, K. et al. Poly (3, 4-ethyleendioxythiophene) coated titanium dioxide nanoparticles in situ synthesis and their application for rechargeable lithium

- sulfur batteries. **Electrochimica Acta**, v. 252, p. 461-469, 2017. ISSN 0013-4686.
- 84 FAVERO, G. J. Biossensores amperométricos com polímeros condutores para detecção de hepatite B. 2016.
- 85 PATRA, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrooxidation of methanol on Pt-modified conductive polymer PEDOT. **Langmuir**, v. 25, n. 3, p. 1732-1738, 2009. ISSN 0743-7463.
- 86 GIURI, A. et al. Cooperative effect of GO and glucose on PEDOT: PSS for high VOC and hysteresis-free solution-processed perovskite solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 38, p. 6985-6994, 2016. ISSN 1616-301X.
- 87 JOHRA, F. T.; LEE, J.-W.; JUNG, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2883-2887, 2014. ISSN 1226-086X.
- 88 JEONG, W. et al. Enhancing the conductivity of PEDOT: PSS films for biomedical applications via hydrothermal treatment. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 171, p. 112717, 2021. ISSN 0956-5663.
- 89 ALI, A. et al. Improving the efficiency of the organic solar cell (CuPc/C60) via PEDOT: PSS as a photoconductor layer doped by silver nanoparticles. **Results in Physics**, v. 16, p. 102819, 2020. ISSN 2211-3797.
- 90 RODRIGUEZ-JIMENEZ, S. et al. Electroactive Metal Complexes Covalently Attached to Conductive PEDOT Films: A Spectroelectrochemical Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 1301-1313, 2020. ISSN 1944-8244.
- 91 DONG, J. et al. Engineering the Thermoelectrical Properties of PEDOT: PSS by Alkali Metal Ion Effect. **Engineering**, 2021. ISSN 2095-8099.
- 92 RAFIQUE, S. et al. Significantly improved photovoltaic performance in polymer bulk heterojunction solar cells with graphene oxide/PEDOT: PSS double decked hole transport layer. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017. ISSN 2045-2322.
- 93 TOTO, E. et al. UV-induced modification of PEDOT: PSS-based nanocomposite films investigated by Raman microscopy mapping. **Applied Surface Science**, v. 513, p. 145839, 2020. ISSN 0169-4332.
- 94 RAMACHANDRAN, K. et al. Study of photo induced charge transfer mechanism of PEDOT with nitro groups of RDX, HMX and TNT explosives using anti-stokes and stokes Raman lines ratios. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 251, p. 119360, 2021. ISSN 1386-1425.

- 95 MORAES, B. R.; CAMPOS, N. S.; IZUMI, C. M. Surface-enhanced Raman scattering of EDOT and PEDOT on silver and gold nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 96, p. 137-142, 2018. ISSN 0924-2031.
- 96 RAO, S. et al. Reduced Graphene Oxide: Effect of Reduction on Electrical Conductivity. **Journal of Composites Science**, v. 2, n. 2, p. 25, 2018. ISSN 2504-477X.
- 97 PAUL, G. et al. PEDOT: PSS-grafted graphene oxide-titanium dioxide nanohybrid-based conducting paper for glucose detection. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 4, p. 1774-1782, 2021. ISSN 1042-7147.
- 98 GANYA, E. S. et al. Tuning the electronic and magnetic properties of PEDOT-PSS-coated graphene oxide nanocomposites for biomedical applications. **Journal of Materials Research**, v. 35, n. 18, p. 2478-2490, 2020. ISSN 0884-2914.
- 99 ZENG, F.-W. et al. Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 530-534, 2010. ISSN 0925-4005.
- 100 NORIEGA, R. et al. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. **Nature materials**, v. 12, n. 11, p. 1038-1044, 2013. ISSN 1476-4660.
- 101 ZHANG, Y.; CUI, Y. Development of flexible and wearable temperature sensors based on PEDOT: PSS. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 66, n. 7, p. 3129-3133, 2019. ISSN 0018-9383.
- 102 ŠTULÍK, J. et al. Comparison of organic thermistors based on PEDOT: PSS and PEDOT: tos thin films under various thermal and humidity conditions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 275, p. 359-366, 2018. ISSN 0925-4005.
- 103 WU, D. et al. Temperature dependent conductivity of vapor-phase polymerized PEDOT films. **Synthetic metals**, v. 176, p. 86-91, 2013. ISSN 0379-6779.
- 104 ALVES, L. S. M. et al. **Influence of nanostructuring sensors based on GO:PEDOT:PSS. Manuscript.** 2021.
- 105 ZONG, H. et al. Photoinduced charge transfer by one and two-photon absorptions: physical mechanisms and applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 30, p. 19720-19743, 2018.
- 106 SINGH, S. K.; CRISPIN, X.; ZOZOULENKO, I. V. Oxygen reduction reaction in conducting polymer PEDOT: Density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 22, p. 12270-12277, 2017. ISSN 1932-7447.

- 107 EBADI, M. et al. Assessing structure and stability of polymer/lithium-metal interfaces from first-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 14, p. 8394-8404, 2019.
- 108 ZHAO, Y. et al. Methane Adsorption Properties of Mn-Modified Graphene: A First-Principles Study. **Advanced Theory and Simulations**, v. 3, n. 6, p. 2000035, 2020. ISSN 2513-0390.