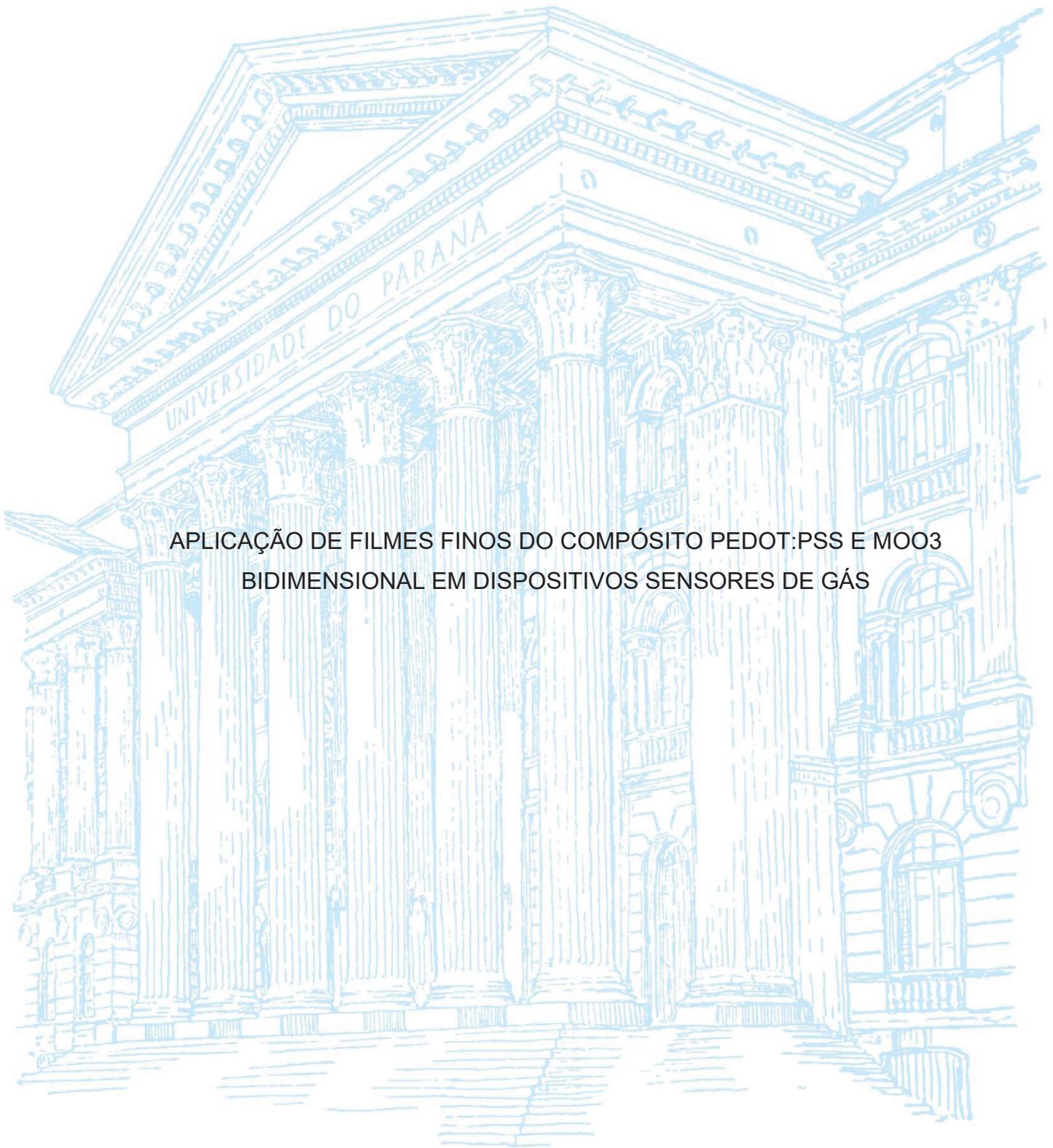


MORGANA MÜLLER DE FRANÇA



APLICAÇÃO DE FILMES FINOS DO COMPÓSITO PEDOT:PSS E MOO3
BIDIMENSIONAL EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS

CURITIBA

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
MORGANA MÜLLER DE FRANÇA

APLICAÇÃO DE FILMES FINOS DO COMPÓSITO PEDOT:PSS E MOO3
BIDIMENSIONAL EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS

Dissertação apresentada ao curso de Pós
Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais,
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná, como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof.^a Lucimara Stolz Roman

Coorientadora: Dra. Luana Wouk

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

França, Morgana Müller de

Estudo do compósito de MoO₃ bidimensional de PEDOT:PSS em dispositivos sensores de gás. / Morgana Müller de França. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman.

Coorientadora: Dra. Luana Wouk.

1. Engenharia. 2. Ciência dos materiais. 3. Polímeros. 4. Reação química. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Wouk, Luana. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MORGANA MULLER DE FRANÇA** intitulada: **Aplicação de filmes finos do compósito PEDOT:PSS e MoO₃ bidimensional em dispositivos sensores de gás.** , 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 mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 08:19:00.0
LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
08/04/2022 17:05:14.0
MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
30/03/2022 17:00:47.0
MAIARA DE JESUS BASSI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -
DEPARTAMENTO DE FÍSICA)

Assinatura Eletrônica
13/04/2022 11:50:29.0
LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES
Coordenador(a) (CENTRO DE INOVAÇÕES CSEM BRASIL)

AGRADECIMENTOS

Essa dissertação de mestrado é o resultado da colaboração de muitas pessoas, sem as quais sua realização não teria sido possível. Meu sincero agradecimento a todos aqueles que contribuíram de perto ou de longe, seja pelas palavras de motivação que me fizeram seguir em frente nesse cenário de isolamento causado pela pandemia, ou pela ajuda na pesquisa. Mais especificamente, gostaria de destacar a importância que alguns tiveram no desenvolvimento dessa pesquisa.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof.^a Dra. Lucimara Stolz Roman, que me aceitou em seu grupo de pesquisa desde minha graduação, apesar de a minha trajetória acadêmica ter sido unicamente na licenciatura. A Professora Lucimara é um cientista excepcional! Seu entusiasmo, seu positivismo e sua capacidade de reunir as pessoas, inspiram o nosso melhor. Igualmente, agradeço a oportunidade de ser coorientada pela Dra. Luana, pessoa que detém conhecimento e que aspira muita confiança. Agradeço por todas as conversas e dúvidas sanadas; todos os conselhos foram certos para o desenvolvimento dessa pesquisa, desde a ideia do tema, até a discussão dos resultados, sem sua orientação a conclusão desse trabalho não seria a mesma.

Aos colegas do Grupo de Dispositivos Nanostruturados (DiNe), em principal à Maiara, à Leila e o Kaike, por me ensinarem toda a vivência experimental em um laboratório.

À toda galera do Grupo de Química de Materiais (GQM), pela disponibilidade e ajuda nos equipamentos. Em especial à Ariane, por dedicar seu tempo a colaborar com o principal material desse trabalho.

Ao Deonir, do Centro de Microscopia, por me ajudar com as medidas de Microscopia Eletrônica.

À Ana, do laboratório do professor Serbena, por fazer todas as medidas de espessura que eu precisava.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À minha mãe, minha irmã e minha vó, que sempre acreditaram e respeitaram minha dedicação à academia, mesmo sendo uma realidade distante de todas elas, seguiram apoiando minha trajetória. Aos meus amigos de curta e longa data: Talitha,

Guilherme, Rafa, Ivan e André, que, mesmo com idas e vindas, a amizade se faz presente.

Aos meus filhos de quatro patas: Douglas, Ted, Francisca e Lobinha. São fonte de carinho infinito!

“A primeira condição para modificar a realidade consiste em conhecê-la.”

Eduardo Galeano

RESUMO

Nesse trabalho é realizado o estudo do trióxido de molibdênio bidimensional na aplicação de dispositivo de sensor de gás. Filmes finos de 2D-MoO₃ apresentam características únicas, porém a alta temperatura de operação e a baixa condutividade em temperatura ambiente, comprometem seu uso em sensores, pois manter um sistema de temperatura estável, aumenta o custo de operação do mesmo. Inserir um material com condutividade alta e que opere em temperatura ambiente, é uma solução para amenizar tais fatos. O PEDOT:PSS é um compósito polimérico capaz de suprir essas falhas. A fim de superar as limitações de condutividade e temperatura, o presente trabalho propõe o estudo experimental de soluções compostas de 2D-MoO₃:PEDOT:PSS em diferentes proporções percentuais volumétricas de PEDOT:PSS, sendo 3%, 10%, 50% e 100%. Os filmes da camada ativa foram feitos pela técnica *drop-casting*, técnica de gotejamento, sendo realizadas caracterizações ópticas, elétricas e morfológicas. As soluções, também, foram aplicadas em dispositivos de detecção de etanol e metanol, a fim de obter todas as características de funcionamento do material como camada ativa. Foram realizadas medidas de sensibilidade, resposta em função da temperatura (20-100 °C) e seletividade de vapores de álcoois. A melhor razão percentual para esse compósito é de 3% PEDOT:PSS, apresentando maior estabilidade de resposta em função da temperatura, tendo sensibilidade de detecção em todo o espectro de temperatura, e melhor tempo de detecção.

Palavras-chave: MoO₃; óxido de metal; polímero; sensor de gás.

ABSTRACT

In this work, the study of two-dimensional molybdenum trioxide in the application of a gas sensor device is carried out. 2D-MoO₃ thin films have unique characteristics, but the high operating temperature and low conductivity at room temperature compromise their use in sensors, as maintaining a stable temperature system increases its operating cost. Inserting a material with high conductivity and operating at room temperature is a solution to alleviate such facts. PEDOT:PSS is a polymeric composite capable of filling these shortcomings. In order to overcome the limitations of conductivity and temperature, the present work proposes the experimental study of solutions composed of 2D-MoO₃:PEDOT:PSS in different percentage mass proportions of PEDOT:PSS, being 3%, 10%, 50% and 100 %. The layer films were made by the drop-casting technique, drip technique, and optical, electrical and morphological characterizations were performed. The solutions were also applied in ethanol and methanol detection devices, in order to obtain all the functional characteristics of the material as an active layer. Measurements of sensitivity, response as a function of temperature (20-100 °C) and selectivity of alcohol vapors were performed. The best percentage ratio for this composite is 3% PEDOT:PSS, showing greater stability of response as a function of temperature, having detection sensitivity across the entire temperature spectrum, and better detection time.

Keywords: MoO₃; metal oxide; polymers; gas sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - álcoois de cadeia carbônica curta, como etanol e metanol.

Figura 2 - representação de um polímero e seu respectivo monômero de politiofeno.

Figura 3 - Molécula com hibridização sp^2 .

Figura 4 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de fronteira para uma ligação dupla entre átomos de carbono.

Figura 5 - Diagrama de energia para (a) interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de banda homo e luma. Em (b) orbitais π assemelham-se à banda de valência e os orbitais π^* à banda de condução.

Figura 6 - estrutura química do PEDOT e do surfactante PSS.

Figura 7 - Estrutura core-shell do PEDOT:PSS com características de tamanho das partículas.

Figura 8 - estrutura de ligação linear de partículas core-shell de PEDOT:PSS.

Figura 9 - estrutura ortorrômbica do MoO_3 na fase α .

Figura 10 - morfologia de nanoestruturas utilizadas para sensores de detecção de gás.

Figura 11 - Esquema de esfoliação líquida de um cristal tridimensional.

Figura 12 - Morfologia da amostra de MoO_3 em três pontos diferentes realizadas com o microscópio eletrônico de varredura.

Figura 13 – (1) filmes finos do compósito MoO_3 :PEDOT:PSS 10% em diferentes receitas de fabricação, sendo (a) 1 hora de sonicação + 30 minutos de tratamento térmico a $45\text{ }^\circ\text{C}$, (b) 2 horas de sonicação + 20 horas de agitação magnética + 2 horas de sonicação + 30 minutos de tratamento térmico a $45\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) 20 horas de agitação

magnética + 2 horas de sonicação e (2) solução do compósito MoO₃:PEDOT:PSS em 3 razões volumétricas distintas: 3%, 10% e 50%.

Figura 14 - Imagem da máscara de acetado com padrão interdigitado feito com microscópio óptico.

Figura 15 - Eletrodo interdigitado com ~ 0,9 cm de comprimento e ~ 0,3 cm de largura.

Figura 16 - Sistema de caracterização de sensores de gás. Consiste em (A) válvulas solenoides, (B) rotâmetros, (C) relés, (D) display, (E) placa Arduino®, (F) câmara e sonda para o sensor, (G) multímetro, e (H) computador.

Figura 17 - Fotografia dos filmes finos de (a) PEDOT:PSS 3%, (b) PEDOT:PSS 10%, (c) PEDOT:PSS 50% e (d) PEDOT:PSS 100%.

Figura 18 - microscopia óptica do filme fino do composto 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3% sobre dispositivo de sensor.

Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para filmes de (a) 2D-MoO₃, (b) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, (c) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%, (d) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50% e (e) PEDOT:PSS.

Figura 20 - Espectro de absorção para filmes compósitos de MoO₃ e PEDOT:PSS em diferentes proporções percentuais de PEDOT:PSS na solução de MoO₃, de 0% a 100%.

Figura 21 - curvas de resistividade e condutividade em função da temperatura (20 °C variando até 100 °C). Para os compósitos (a) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, (b) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%, (c) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50% e (d) PEDOT:PSS 100%.

Figura 22 - gráfico de resposta de sensores para gás de metanol e etanol em ar seco a temperatura ambiente ~ 16 °C.

Figura 23 - resposta de resistência normalizada em função do tempo para gás de metanol e etanol em dispositivos: (a) 3% PEDOT:PSS, (b) 10% PEDOT:PSS, (c) 50% PEDOT:PSS e (d) 100% PEDOT:PSS, todos para solução de MoO₃.

Figura 24 - ilustração de modelo morfológico da estrutura do PEDOT:PSS em temperatura ambiente e em alta temperatura. O diâmetro do grão de PEDOT:PSS total é de

aproximadamente 40-60 nm, incluindo a borda de PSS com largura de aproximadamente 5-10 nm.

Figura 25 - gráficos de resistência em função do tempo para diversas concentrações percentuais de álcoois em ar seco, sendo (a) metanol em ar seco e (b) etanol em ar seco.

Figura 26 - gráfico do log de P em função de log de (R/R_0) das respostas de resistência da camada ativa com ajuste linear para gás de metanol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da solução da camada ativa em diferentes razões, em percentagem e em volume.

Tabela 2 – Espessura dos filmes finos do compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS para diversas concentrações percentuais de PEDOT:PSS na solução.

Tabela 3 – Tempo de detecção do gás de álcoois etanol e metanol para diversas soluções do compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS.

Tabela 4 – Tempo de detecção do gás de álcoois etanol e metanol para diversas soluções do compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS a 20 °C.

Tabela 5 – Proporção percentual e partículas por milhão de metanol em ar seco.

Tabela 6 – Proporção percentual e partículas por milhão de etanol em ar seco.

LISTA DE ABREVIATURAS

π - Orbital molecular pi ligante

π^* - Orbital molecular pi anti-ligante

σ - Orbital molecular sigma Ligante

σ^* - Orbital molecular sigma anti-ligante

HOMO – Orbital Molecular mais alto Ocupado

LUMO – Orbital Molecular mais baixo Ocupado

TCO – Óxido Condutor Transparente

TMO – Óxido Metálico de Transição

1-D – Unidimensional

2-D – Bidimensional

3-D – Tridimensional

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

DiNe – Dispositivos Nanoestruturados

UFPR – Universidade Federal do Paraná

CAPES – Centro de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior

GQM – Grupo de Química de Materiais

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

UV-VIS – Ultra Violeta e Visível

Ppm – Partes por Milhão

$C_6H_4(CH_3)_2$ – Xileno

$CHCl_3$ – Clorofórmio

ZnO – Óxido de Zinco

MoO_3 – Trióxido de Molibdênio

WO_3 – Trióxido de Tungstênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1	DISPOSITIVO SENSOR.....	19
3.1.1	SENSORES QUÍMICOS NA DETECÇÃO DE ÁLCOOIS	20
3.2	POLÍMERO CONJUGADO	21
3.2.1	PEDOT:PSS	25
3.3	ÓXIDO METÁLICO.....	28
3.3.1	TRIOXIDO DE MOLIBDÊNIO	30
3.4	COMPÓSITO MoO ₃ PEDOT:PSS	33
3.5	ADSORÇÃO E A ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE MOO ₃ -2D	35
4.2	OBTENÇÃO DAS DIFERENTES RAZÕES MÁSSICAS	36
4.3	PREPARO DA CAMADA ATIVA.....	37
4.4	PRODUÇÃO DOS ELETRODOS DO SENSOR DE GÁS	38
4.5	SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR DE GÁS	40
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE MoO ₃ :PEDOT:PSS.....	43
5.1.1	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES FINOS .	43
5.1.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)	46
5.1.3	RESISTIVIDADE E CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA 48	
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA MOO ₃ COM PEDOT:PSS	51

5.2.1	DETECÇÃO DA SELETIVIDADE DE ÁLCOOL.....	51
5.2.2	ESTUDO DO EFEITO DE DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE A DETECÇÃO DE ÁLCOOIS	52
5.2.2.1	EFEITOS DA TEMPERATURA NO COMPÓSITO 2D- MoO ₃ :PEDOT:PSS	55
5.2.3	SENSIBILIDADE DE DETECÇÃO DE GASES	57
5.2.4	ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA SENSOR 2D-MoO ₃ :PEDOT:PSS 3%	58
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
7	TRABALHOS FUTUROS.....	61
8	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A crescente taxa de urbanização tem afetado de maneira negativa e direta a qualidade do ar. A ausência e carência de planejamento provoca sérios problemas ambientais e à saúde humana. As principais vias de exposição à gases poluentes e tóxicos estão em ambientes de comum acesso e ocupacional. No Brasil, existe um órgão regulamentador dos padrões da qualidade do ar, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Conforme a resolução 11/2018, considera-se:

“poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tomem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e a flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade.”
(CONAMA, 2018, p. 155)

Em ambiente ocupacional, são extremamente necessárias regras para manter o bem estar e a segurança do funcionário. Monitorar o ambiente com dispositivos detectores que auxiliem no controle de gases tóxicos é o ideal. Dispositivos de sensores de gás fornecem tal recurso. Na indústrias farmacêutica, cosmética e postos de gasolina, por exemplo, onde a exposição de gases de álcoois e outros é alta, o controle se faz importante.

O ar, puro e seco, é composto por 78% de Nitrogênio (N_2), por 21% de Oxigênio (O_2) e 1% de outros gases. Manter tal padrão é necessário para a saúde humana. Um humano consome cerca de 10 mil litros de ar por dia. De acordo com a norma regulamentadora de atividades em operações insalubres NR-15, existe um limite máximo semanal de exposição a diversos materiais tóxicos [1]. Em ambiente industrial, onde a toxicidade do ambiente por vapor de álcoois se faz presente, o limite máximo de exposição, para 48 horas semanais, é 156 ppm para o metanol e 780 ppm para o etanol [1]. Em postos de gasolina, que são alocados próximos às casas e não há o controle de exposição controlado, a situação se torna complexa. Em teoria, os postos deveriam ser alocados em um raio de 100 m de distância de residências, para que a contaminação não seja direta. Por falta de planejamento urbano, tal regra não é

totalmente seguida, então manter o controle de gases no ambiente, em ppm, é uma ferramenta necessária para o bem-estar de quem se aloca no ambiente.

Para que o dispositivo de sensor seja eficiente para comercialização, algumas características de medidas são necessárias, como: seletividade de gases, sensibilidade para medir pequena quantidade de moléculas de gás no ambiente, afim de obter o limite de detecção do sensor, atuar em diversas temperaturas, ter um tempo de detecção curto, entre outros. Dispositivos de sensor de gás com a camada ativa de óxido de metal exibem algumas limitações, uma delas é a operação em altas temperaturas. Inserir materiais, a fim de formar um compósito, que trabalham em temperatura ambiente, é uma opção para esta situação para formar um sensor que tenha sensibilidade na detecção desde temperatura ambiente até temperaturas mais altas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fabricar soluções do compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS em diferentes proporções percentuais de PEDOT:PSS na composição, a fim de aplica-los em sensores de gás de resistência variável.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São necessários estudos de interação entre o trióxido de molibdênio bidimensional com o PEDOT:PSS através de caracterizações morfológicas, elétricas e ópticas. Aplicá-los em sensores e realizar testes experimentais para detecção de gases de álcoois, a fim de detectar a seletividade do dispositivo, o tempo de detecção, a atuação desses dispositivos em diversas temperaturas e em diversas concentrações de gás no ambiente.

O objetivo específico deste trabalho é responder as seguintes perguntas:

- I. É possível formar uma solução compósita de nanofolhas de MoO₃ e PEDOT:PSS usando isopropanol como solvente na geração de filmes finos?

- II. Nanofolhas de MoO₃, PEDOT:PSS e o compósito entre esses dois materiais funcionam como camada ativa de dispositivos de sensores de gás de álcoois?
- III. As diferentes proporções percentuais de PEDOT:PSS na camada ativa afeta diretamente a estabilidade elétrica do dispositivo e a detecção de gás?

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DISPOSITIVO SENSOR

Formalmente, a União Internacional de Química Pura e Aplicada – do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, propõe a seguinte definição para sensores químicos:

“Um sensor químico é um dispositivo que transforma informações químicas, variando desde a concentração de um componente específico da amostra até a total análise de composição, em um sinal analiticamente útil. As informações químicas, mencionadas acima, podem ser oriundas de uma reação química do analito ou de um processo de propriedades físicas do sistema investigado” (Pure&App. Chern., Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991 IUPAC).

A composição de um sensor químico consiste em um transdutor e um receptor. O receptor, basicamente, transforma uma modificação química na camada ativa do sensor em uma forma de energia, que é medida pelo transdutor. O transdutor converte um tipo de energia em outro sinal energético. Nesse caso, a energia enviada pelo receptor é convertida pela variação de resistência.

Sensores químicos são separados em classes pelo princípio de funcionamento do receptor utilizado, podendo ser subdividido entre sensores físicos, químicos e bioquímicos. Em sensores físicos, nenhuma reação química é detectada, apenas respostas de processos físicos, como: absorvância, temperatura, mudança de condutividade, entre outros. Em sensores químicos, ocorrem reações químicas no receptor e em sensores bioquímicos, subclasse de sensores químicos, ocorre reações bioquímicas no receptor.

A resposta do sensor pode ser descrita, analiticamente, como a variação entre o valor inicial e final do pico de resposta, em razão do valor inicial. A resposta do sensor discorre em função do tempo que, ao receber um estímulo externo, essa grandeza que inicialmente está em equilíbrio R_0 , varia sua amplitude de acordo com o estímulo externo, até atingir a resposta final R_f .

$$S = \frac{R_f - R_0}{R_0} \quad (1)$$

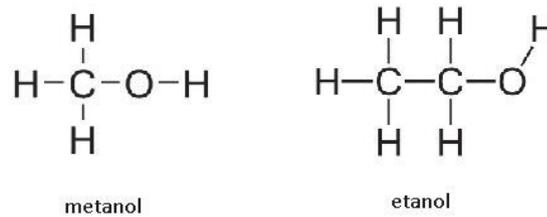
Para caracterizar um sensor de gás, há diversas medidas que podem ser realizadas, as principais são: sensibilidade do sensor, apresentando o limite de detecção de gás no ambiente; seletividade, que apresenta a diferença de detecção para diferentes analitos; tempo de resposta do sensor para detecção do gás e tempo de recuperação; influência da temperatura na detecção do gás e etc.

3.1.1 SENSORES QUÍMICOS NA DETECÇÃO DE ÁLCOOIS

O amplo interesse em estudar sensores de gás de álcoois é oriundo da grande utilização do solvente volátil orgânico na medicina, na indústria de cosmético, alimentício e em postos de gasolina. A detecção precisa do vapor de álcoois é imprescindível para a saúde humana em ambiente de trabalho.

O gás de etanol e metanol, utilizados neste trabalho, são tóxicos à saúde humana. Tratam-se de materiais encontrados em fase líquida, totalmente miscível em água, contém aparência incolor, sendo voláteis, tóxicos e inflamáveis. O metanol apresenta odor único, sendo mais leve que o etanol, tendo as seguintes características químicas: tem ponto de fusão a $-97\text{ }^\circ\text{C}$, ponto de ebulição a $64,7\text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de $0,7918\text{ g/cm}^3$. Sua molécula é constituída por um átomo de carbono ligado a três átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. O etanol possui ponto de fusão a $-114,1\text{ }^\circ\text{C}$, ponto de ebulição a $78,37\text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de $0,789\text{ g/cm}^3$. Sua molécula é constituída por dois átomos de carbono interligados, um deles ligado a três átomos de hidrogênio e o outro ligado a dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, tendo uma cadeia lateral de hidrogênio ligado a ele.

FIGURA 1: ÁLCOOIS DE CADEIA DE CARBONO CURTA, COMO ETANOL E METANOL.



Fonte: O autor.

De acordo com a norma regulamentadora de atividades em operações insalubres NR-15, existe um limite máximo de exposição ao álcool, sendo, para 48 horas semanais, 156 ppm para o metanol e 780 ppm para o álcool etílico [1].

Óxidos de metais são amplamente utilizados na camada ativa de sensores para detecção de álcoois, principalmente o etanol [2][3][4], focando no aprimoramento do limite de detecção, seletividade, além da temperatura de operação que, em média, opera em 400 °C, então diminuir essa faixa de temperatura é importante.

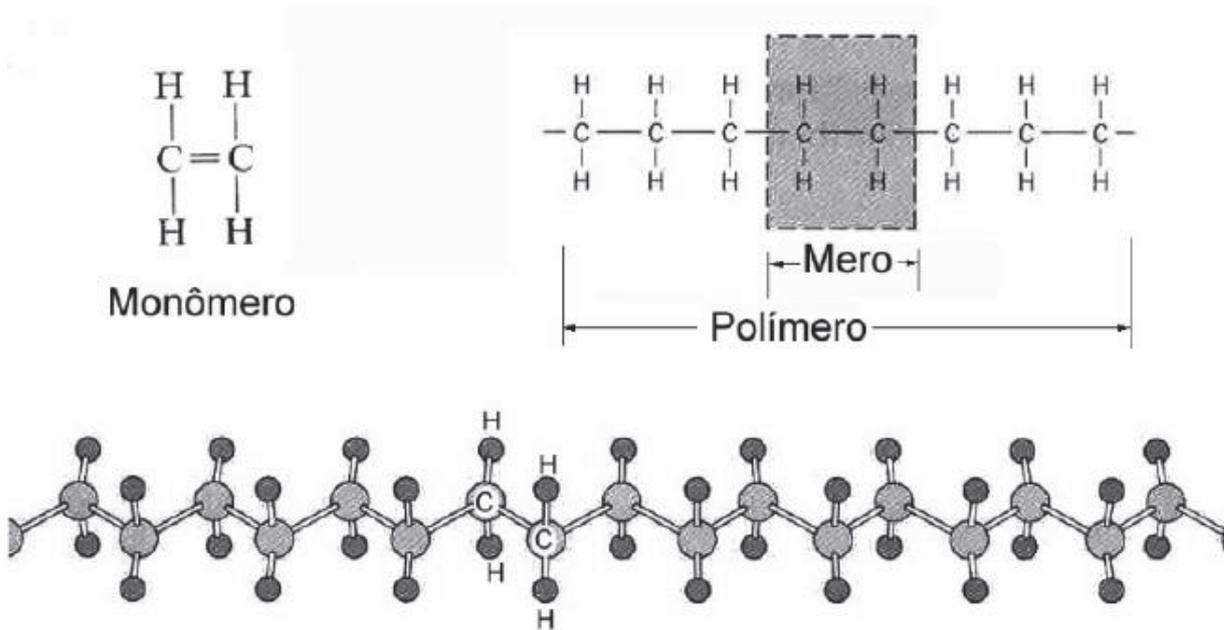
Fabricar a camada ativa com uma solução composta com material que opera em temperatura ambiente é uma saída. Neste trabalho será realizado o compósito de um óxido de metal e um polímero.

3.2 POLÍMERO CONJUGADO

A palavra polímero advém do grego “*poli*”, que significa muitos, e “*mero*”, que significa partes. Em suma, polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores, conforme ilustrado na Figura 2.

Polímero conjugado é qualificado pela conjugação de átomos de Carbono, que formam, alternadamente, ligações duplas e simples ao longo de uma cadeia principal, resultando em um polímero conjugado. O polímero conjugado tem propriedade elétrica como característica.

FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DE UM POLÍMERO E SEU RESPECTIVO MONÔMERO DE POLITIOFENO.



Fonte: [5].

O Carbono, princípio do polímero orgânico, possui número atômico 6 – seis prótons - e seis elétrons distribuídos entre os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$, sendo quatro elétrons na camada de valência $2s^2$ e $2p^2$ no estado fundamental. Neste estado, o Carbono apresenta dois orbitais semipreenchidos, podendo fazer apenas duas ligações covalentes. No processo de hibridização, o Carbono promove um dos dois elétrons do orbital $2s$ para o orbital p , resultando em quatro orbitais semipreenchidos, nomeados de sp^3 , podendo fazer quatro ligações covalentes. Nesse caso, há a combinação do orbital $2s$ com três orbitais $2p$. Como os orbitais são equivalentes, eles formam uma simetria tetraédrica com o ângulo de $109^{\circ}28'$ entre as ligações. Nessa configuração, o átomo de carbono tem quatro átomos vizinhos, que faz dois tipos de ligações, denominadas “ligações σ ” ou “ligações π ”. É possível, também, formar mais dois tipos de orbitais híbridos pelo processo de hibridização, o orbital sp^2 e o orbital sp [6].

Os orbitais híbridos sp^2 são formados pela combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$. Nesse caso, os orbitais estão distribuídos simetricamente com o ângulo de 120° entre as ligações, formando a geometria trigonal plana. Na hibridização, o orbital p “puro” - não híbrido - é perpendicular ao plano formado pelos orbitais sp^2 , formando duas ligações simples e uma ligação dupla. A sobreposição dos orbitais sp^2 adjacentes possibilita uma ligação do tipo σ . A interação de dois orbitais p “puro”

adjacentes possibilita uma ligação do tipo π . Os orbitais híbridos sp são formados pela combinação do orbital $2s$ e $2p$, tendo dois orbitais p “puros” perpendiculares ao plano sp , com ângulo de 180° entre as ligações. Nesse caso, a geometria é linear, sendo possível fazer dois tipos de ligações: um sistema com duas ligações duplas ou um sistema com uma ligação simples e uma ligação tripla. Ligações duplas são caracterizados por orbitais σ e π e ligações triplas por um orbital σ e dois orbitais π [6].

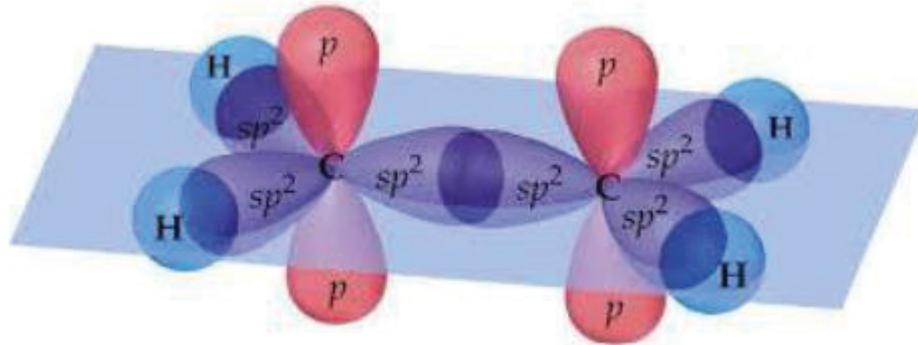
Os orbitais moleculares σ e π são formados pelas ligações carbono-carbono. A figura 3 ilustra a sobreposição de dois orbitais atômicos de Carbono para a formação de um orbital molecular de sistemas hibridizados sp^3 , sp^2 e sp . Orbitais moleculares σ têm um eixo colinear de simetria e são formados a partir da sobreposição de orbitais hibridizados. A interação dos orbitais p “puros” formam os orbitais moleculares π . Como característica, os orbitais σ apresentam alta força atrativa do núcleo, sendo responsáveis por manter a molécula junta, enquanto os orbitais π contribuem em um grau mais baixo para a força atrativa do núcleo. Os orbitais moleculares podem ser aproximados pela combinação linear dos orbitais atômicos, que forma uma interferência construtiva das funções de onda eletrônicas e uma interferência destrutiva entre elas. Na interferência construtiva, há um aumento na densidade de elétrons entre os núcleos atômicos, gerando um orbital ligante, e na interferência destrutiva das funções de onda, há uma redução na densidade de elétrons entre os núcleos atômicos, resultando em um orbital antiligante – representado pelo símbolo π^* .

A diferença de energia entre os orbitais π e π^* são menores quando comparados aos orbitais σ e σ^* , fazendo com que a energia necessária para promover um elétron do orbital π para o π^* seja menor que a transição σ e σ^* . Como característica, a banda de energia π proporciona ao polímero conjugado propriedade semicondutora. A formação de banda é gerada pela sobreposição de orbitais π , oriunda da deslocalização dos elétrons na cadeia de ligações duplas, ou π , que se ligam a átomos vizinhos, possibilitando a distribuição de estados eletrônicos.

O último nível ocupado da banda π é nomeado por HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, e o primeiro nível desocupado da banda π^* é nomeado por LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. Na Figura 3 é ilustrado o

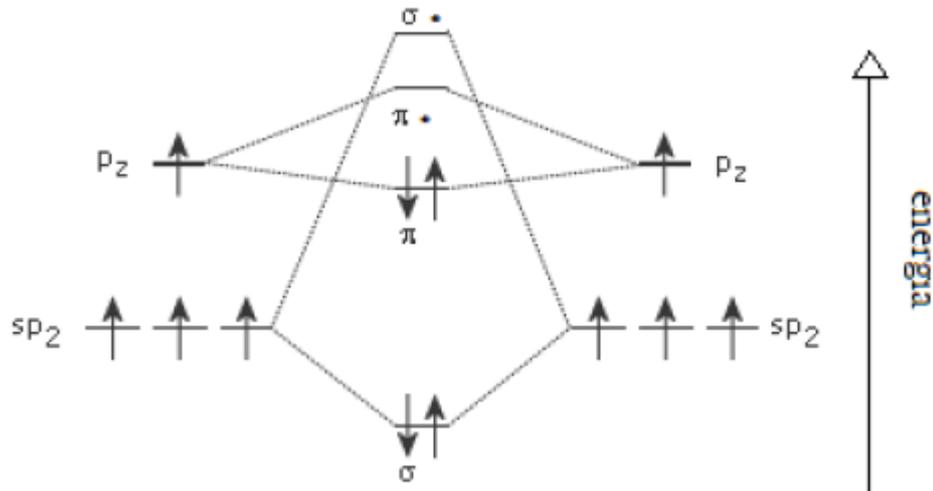
diagrama esquemático de orbitais moleculares para uma ligação dupla entre átomos de carbono e na Figura 4 é ilustrado uma molécula com hibridização sp^2 .

FIGURA 3: MOLÉCULA COM HIBRIDIZAÇÃO sp^2 .



Fonte: Adaptado de [7].

FIGURA 4: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE DESDOBRAMENTO DE NÍVEIS DE ENERGIA DE FRONTEIRA PARA UMA LIGAÇÃO DUPLA ENTRE ÁTOMOS DE CARBONO.

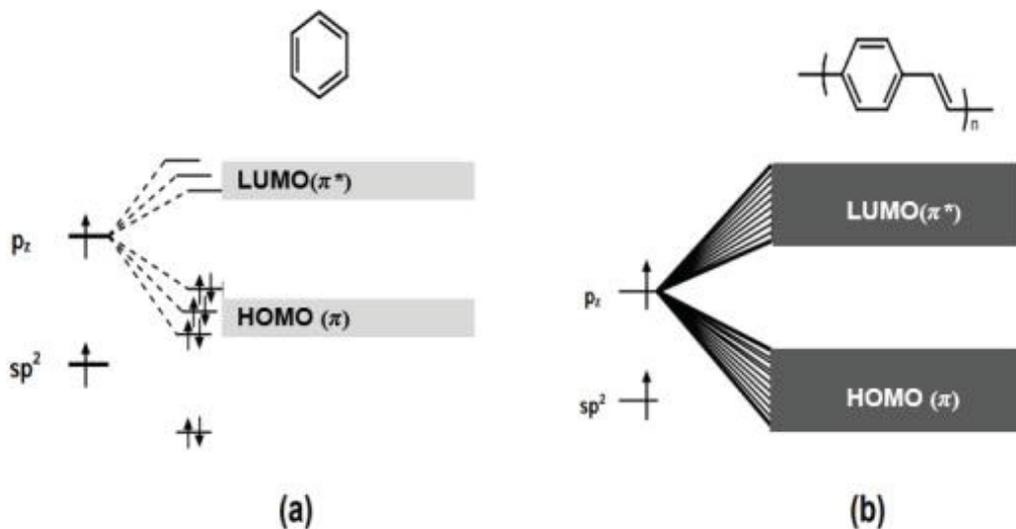


Fonte: Adaptado de [8].

A referência de bandas de energia para semicondutores orgânicos se origina à semelhança da estrutura de bandas de semicondutores inorgânicos cristalinos. Em semicondutores inorgânicos, a energia de banda proibida, *bandgap* (E_g), é definida como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução; para semicondutores orgânicos, as interações entre orbitais π (ocupados) equivalem à banda de valência e as interações entre orbitais π^* (desocupados) equivalem a banda de condução, conforme ilustrado na Figura 5. Por

isso, é definido o E_g como a diferença entre HOMO e LUMO para semicondutores orgânicos [1] [9].

FIGURA 5: DIAGRAMA DE ENERGIA PARA (A) INTERAÇÃO ENTRE ORBITAIS π PRODUZ UMA DISTRIBUIÇÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS QUE SE ASSEMELHA A UMA ESTRUTURA DE BANDA HOMO E LUMO. EM (B) ORBITAIS π ASSEMELHAM-SE À BANDA DE VALÊNCIA E OS ORBITAIS π^* À BANDA DE CONDUÇÃO.

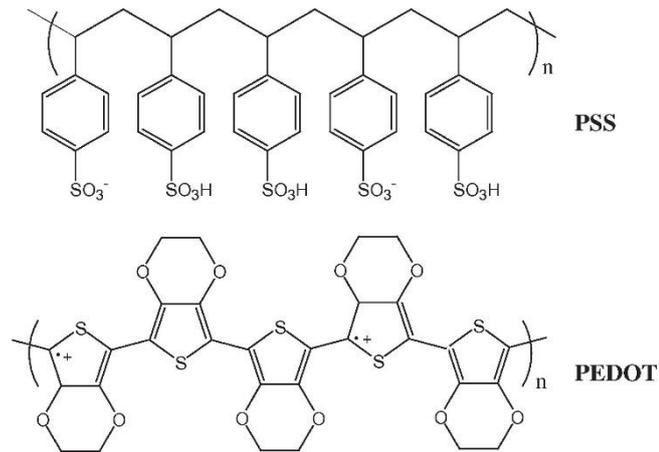


Fonte: [10].

3.2.1 PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é classificado como uma blenda polimérica, estruturado quimicamente conforme a Figura 6. É formado pela polimerização do monômero etilenodioxítiofeno (EDOT), cuja abreviação vem do poli(3,4-etilenodioxítiofeno) - PEDOT -, e o surfactante iônico PSS, abreviado do poli(estireno sulfonato) [11].

FIGURA 6: ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT E DO SURFACTANTE PSS.

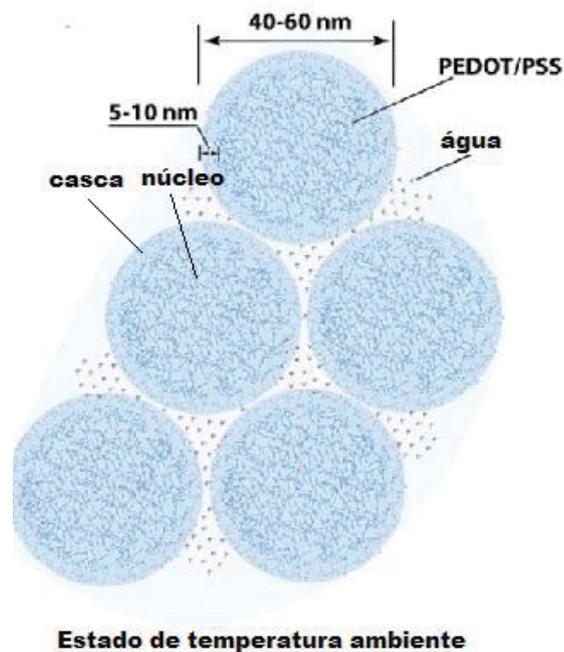


Fonte: [11].

O PEDOT é um polímero condutor com importantes características elétricas e ópticas, como alta transparência, boa estabilidade eletroquímica e estabilidade térmica em temperatura ambiente, quando comparado aos derivados do politiofeno [12]. É um material hidrofóbico, ou seja, insolúvel em água. Para que sua processabilidade seja otimizada para formar dispersões estáveis, é inserido contra-íons em sua cadeia, o poliestireno sulfonato. O PSS é um polímero com baixa condutividade, hidrofílico, utilizado como surfactante iônico para o PEDOT. A função do surfactante é manter a viscosidade e a dispersão do material estabilizada, prevenindo mecanismos de degradação de formulação, além de possibilitar a dispersão em água [13].

O PEDOT:PSS se apresenta como uma solução de coloração azul, com viscosidade e condutividade de 10-500 mPas e 1 S/cm, respectivamente [14]. A mistura binária organiza-se estruturalmente seguindo o modelo *core-shell*, onde o PEDOT faz parte do núcleo (*core*) e a casca (*shell*) é composta por PSS, conforme ilustrado na figura 7.

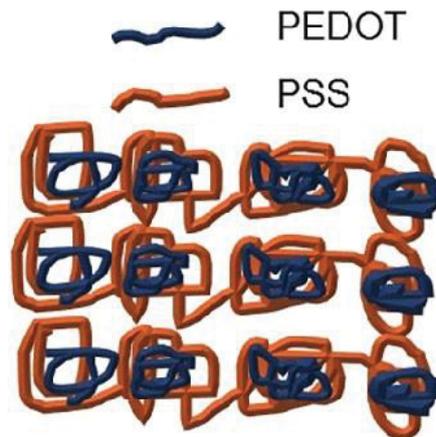
FIGURA 7: ESTRUTURA CORE-SHELL DO PEDOT:PSS COM CARACTERÍSTICAS DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.



Fonte: Adaptado de [41].

Ouyang et al. [15], relataram características estruturais do composto PEDOT:PSS. Segundo a pesquisa, é possível obter dois tipos de conformações distintos para o PSS, variando a partir das diferentes interações Coulombianas e as interações polímero/água. O PEDOT tem o peso molecular inferior ao PSS, com correntes muito mais curtas que a do PSS. Devido a atração Coulombiana, as cadeias curtas do PEDOT se prendem às cadeias longas do PSS, formando uma cadeia com estrutura característica. Em uma das conformações, os ânions do PSS são atraídos pelas cargas positivas do PEDOT, formando um espiral encapsulado, no formato *core-shell*. Na outra conformação, para evitar repulsão entre os ânions de PSS, são formadas estruturas lineares que atuam como cordas de ligação entre os núcleos casca formados pelo PEDOT:PSS. Conforme ilustrado na Figura 8.

FIGURA 8: ESTRUTURA DE LIGAÇÃO LINEAR DE PARTÍCULAS CORE-SHELL DE PEDOT:PSS.



Fonte: Adaptado de [16]

As propriedades do PEDOT:PSS o tornam um polímero viável na eletrônica orgânica, pois apresentam *gap* de energia de ~ 3 eV, alta condutividade, alta transparência no visível, excelente estabilidade térmica, fácil processabilidade e produção de filmes finos. Embora tenha diversas vantagens, o PEDOT:PSS apresenta fraca estabilidade química e baixa homogeneidade elétrica nos filmes, sendo um problema considerável para os sensores de gás [17].

3.3 ÓXIDO METÁLICO

Óxidos metálicos são compostos químicos binários, formados por oxigênio e outro elemento químico, seja ele de natureza metálica ou ametálica [18]. O oxigênio deve ser o átomo mais eletronegativo e as ligações feitas podem variar de covalentes a iônicas, impactando diretamente no ponto de fusão e ebulição desses compostos. Em uma subcategoria dos óxidos, estão os óxidos condutores transparentes – do inglês *Transparent Conductor Oxide* (TCO) -, que podem ser inseridos em diversas aplicações da eletrônica orgânica. Tal versatilidade advém das propriedades elétricas e ópticas que essa classe de materiais apresenta. Os TCO apresentam condutividade elétrica que variam entre valores da ordem de 10^{-8} S.cm⁻¹ até 10^4 S.cm⁻¹, dependendo do material utilizado, do processamento e/ou dopagem [19].

Óxido de zinco (ZnO) é um TCO muito utilizado em dispositivos de sensores de gás, sendo um dos primeiros óxidos a serem utilizados como material de detecção. Apresenta sensibilidade para detectar diversos tipos de gases, além de possuir uma estabilidade química considerável [20]. O óxido de zinco não possui toxicidade e é

abundante na natureza, tornando-o mais barato comparado com outros TCO. Filmes finos desse material apresentam baixa resistividade e alta transmitância no visível. Embora seja um material promissor, a inserção do ZnO em sensores de gás é limitada por causa da alta temperatura de trabalho do material. Sua sensibilidade de detecção melhora com o aumento de temperatura, variando de 400-500 °C [21], o que prejudica na aplicação de um sensor à temperatura ambiente, por exemplo.

Em dispositivos de detecção, é comum utilizar os óxidos metálicos de transição – do inglês *Transition Metal Oxide* – (TMO) na camada ativa. Metal de transição é um grupo de materiais formados por 24 elementos. Estão posicionados na tabela periódica entre o grupo metálico e o grupo não metálico, ou seja, as propriedades desses elementos são intermediárias entre os dois grupos. Como característica, apresentam alta ductilidade e alta condutividade de eletricidade e calor. Como é um grupo grande de elementos, eles são subdivididos em três séries, de acordo com a estrutura eletrônica apresentada. Na literatura de sensores, são apresentados estudos de três metais de transição diferentes, o Molibdênio (Mo), o Tungstênio (W) e o Vanádio (V) na forma oxidada, em ordem: MoO₃, WO₃ e V₂O₅.

Óxidos metálicos, diferente de polímeros, apresentam temperaturas operacionais alta, a partir de 150 °C. O processo de detecção do gás ocorre pela quimissorção, processo químico onde moléculas, átomos e íons se unem na superfície do filme fino através de ligações covalentes, ocasionando uma grande coordenação com o substrato. A mudança na resistência na detecção do gás é gerada pela quimissorção de moléculas de oxigênio, resultando a adsorção e transferência de elétrons na superfície do filme fino de óxido metálico [22]. Além disso, as moléculas de oxigênio presentes no ambiente e as moléculas adsorvidas pelo sensor estão diretamente dependentes da temperatura. Para temperaturas abaixo de 150 °C, está presente o oxigênio molecular e, acima disso, é detectado o oxigênio atômico [23].

O trióxido de tungstênio (WO₃) é um material disponível em abundância na natureza. Com alta transparência > 80% na região do infravermelho próximo e visível, com gap de energia 2,5 – 3,2 eV, e reage com vários hidrocarbonetos e álcoois, o WO₃ tem características que o fazem um bom candidato para a camada ativa de detecção [24] [25]. O WO₃ é um material semicondutor do tipo n com temperatura operacional entre 150 °C a 300 °C.

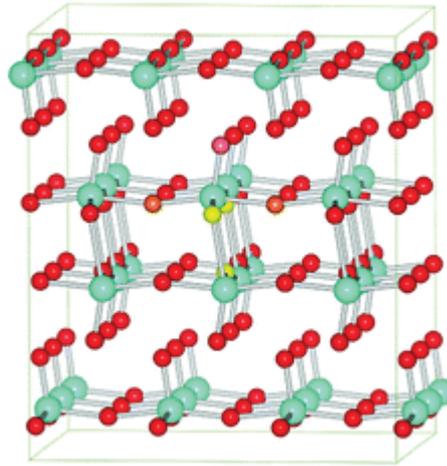
Como o molibdênio e o tungstênio pertencem ao mesmo grupo de metais de transição – apresentando 6 elétrons na camada de valência -, respostas a modificações externas e propriedades análogas são esperadas. O molibdênio é encontrado em maior abundância que o tungstênio, tendo maior viabilidade para aplicação. O MoO_3 é 35% menos denso que o WO_3 e também é encontrado com um preço mais baixo quando comparado ao trióxido de tungstênio. Por ser um metal refratário, apresenta vantagens para aplicação em dispositivos de detecção, por apresentar estabilidade física e química como contatos elétricos em altas temperaturas.

3.3.1 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

O MoO_3 é um óxido de metal de transição e é classificado como um óxido básico. Esse material é um composto químico binário formado por átomos de oxigênio com o molibdênio, sendo o oxigênio o elemento mais eletronegativo. É considerado um metal refratário - resistente ao calor e ao desgaste -, podendo ser estruturado em duas fases cristalinas, a fase $\alpha\text{-MoO}_3$, que é termodinamicamente estável, e a fase $\beta\text{-MoO}_3$, que é metaestável. Acima de 350 °C ocorre a transformação espontânea da fase β para a fase α [30].

A estrutura química do MoO_3 na fase gasosa é composta por três átomos de oxigênio que se ligam ao átomo central de molibdênio. Na fase sólida, sem a presença de água, cada camada é composta por duas subcamadas de octaedros distorcidos (MoO_6) de compartilhamento de borda em um cristal ortorrômbico, contendo três oxigênios na estrutura cristalina, conforme ilustrado na figura 9. Os átomos de oxigênio da parte de trás e da parte da frente da cadeia se ligam em outras cadeias, formando ligações fracas, constituídas por ligação de Van Der Waals [26] [27]. A estrutura anisotrópica em camadas que a fase α tem, aumenta o conteúdo de Mo^{5+} pentavalenteíons, que apresenta alta afinidade com o oxigênio. Como os sensores de gás funcionam a partir da reação das moléculas de gás e oxigênio adsorvidas, a presença de Mo^{5+} melhora a adsorção e, conseqüentemente, a resposta do gás [28] [29].

FIGURA 9: ESTRUTURA ORTORRÔMBICA DE MoO_3 NA FASE α , SENDO COMPOSTO PELO ÁTOMO DE MO REPRESENTADO PELA UNIDADE AZUL E ÁTOMOS DE O, REPRESENTADOS PELA UNIDADE VERMELHA E AMARELA.



Fonte: Adaptado de Scanlon et al. [9].

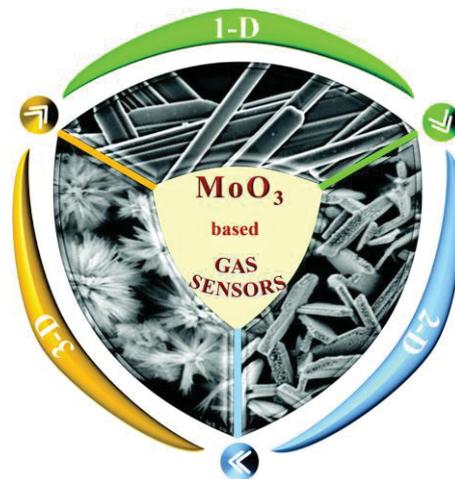
No atual cenário tecnológico, os óxidos de metal de transição constituem uma classe promissora de materiais sólidos devido as características do material. Sensores de gás resistivos baseados em MoO_3 tem maior êxito quando comparado a outros materiais, devido à alta sensibilidade, fácil fabricação, baixo custo e leveza, além de exibir propriedades elétricas e ópticas. Quando na fase α e usando o isopropanol como solvente, a solução de MoO_3 tem aparência incolor. Na fase α , o *bandgap* é superior a 3,0 eV, com baixa absorção e essencialmente transparente na região do infravermelho-visível, fornecendo uma excelente combinação de alta transmissão de luz e ótimo desempenho em transporte de cargas [30].

O funcionamento da nanoestrutura do MoO_3 pode se apresentar modificado, na qual pode ser encontrada em diversas formas, cada uma com uma característica diferente, impactando diretamente na robustez, estabilidade, custo-benefício, sensibilidade e seletividade do dispositivo de detecção [6]. O MoO_3 nanoestruturado expõe mais a área superficial total, permitindo a difusão iônica com mais facilidade, quando comparado com o material em pó.

O MoO_3 varia a formação nanoestruturada desde a unidimensional (1-D) até a tridimensional (3-D), conforme ilustrado na Figura 10, com impacto direto na sensibilidade do dispositivo de sensor. Como a estrutura do MoO_3 é anisotrópica em camadas, é possível sintetizar diversas formas diferentes de soluções afim de melhorar a cristalinidade e a relação superfície volume dos nanomateriais. Há estudos

de síntese e aplicação em dispositivos de detecção do MoO_3 em nanotubos, nanofibras, nanoplacas, nanofolhas, nanofios e nanoflores, nanofitas e nanofibras [31].

FIGURA 10: MORFOLOGIA DE NANOESTRUTURAS DE MoO_3 UTILIZADAS PARA SENSORES DE DETECÇÃO DE GÁS.



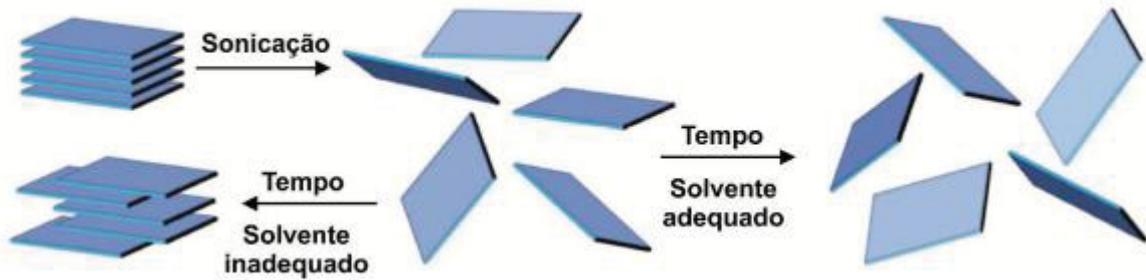
Fonte: [31].

A nanoestrutura estudada nessa pesquisa é na forma de nanofolhas, dentro da classe 2-D do MoO_3 .

O interesse em obter óxidos de metais de transição bidimensionais, conhecidos como *beyond graphene* [32], é oriundo da esfoliação do carbono. A esfoliação do carbono gera o grafeno, material com estrutura bidimensional de átomos de carbono, apresentando resistência mecânica, propriedade elétrica importante e leveza.

Nanofolhas de MoO_3 podem ser esfoliadas em larga escala, sob esfoliação líquida química. Nesse processo, em suma, cristais tridimensionais de MoO_3 na fase α são sonicados por um tempo adequado em um solvente apropriado, afim de liberar folhas suspensas no solvente, utilizado como surfactante, conforme ilustrado na Figura 11 [32]. O trióxido de molibdênio pode ser esfoliado em diversos solventes orgânicos de baixo custo, como etanol, isopropanol, água, etc [33].

FIGURA 11: ESQUEMA DE ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA DE UM CRISTAL TRIDIMENSIONAL.



Fonte: [30].

Materiais bidimensionais apresentam alta sensibilidade para gases químicos, apresentando alto desempenho quando aplicados em sensores de detecção de gás. A detecção é realizada por dois mecanismos diferentes, sendo pela variação da condutividade elétrica na presença de compostos químicos que aderem à superfície das nanofolhas e pela vibração das nanofolhas, suspensas no solvente, quando os compostos dos gases aderem ao material [32].

A limitação de utilização de nanofolhas de óxido de metal de transição é a dependência de altas temperaturas para ter sensibilidade de detecção. Uma das maneiras mais simples de contornar essa insuficiência é formar uma blenda do óxido de metal com algum material com maior sensibilidade em temperatura ambiente. Nessa pesquisa, o estudo está na junção do PEDOT:PSS com o MoO_3 , afim de flexibilizar a utilização do sensor para temperaturas altas e a ambiente, mantendo a sensibilidade de detecção.

3.4 COMPÓSITO MoO_3 PEDOT:PSS

Híbridos orgânicos-inorgânicos sintetizados em solução composta de MoO_3 e PEDOT:PSS, podem ser processados para aplicação em células solares [34], sensores de detecção, além de outros. A combinação de materiais promete reforçar suas propriedades isoladas e apresentar novas.

Wang *et al.*, realizaram o estudo da solução de nanopartículas de MoO_3 com PEDOT:PSS com o intuito de driblar o problema de molhabilidade em filmes finos de PEDOT:PSS. A alternativa é adicionar ao material nanopartículas de óxido de metal de transição afim de formar uma estrutura *core-shell* híbrida, onde nanopartículas de MoO_3 conectadas com cadeiras de PSS atuam como casca para o PEDOT. A solução

foi feita com nanopartículas de MoO_3 suspensas em etanol misturadas com PEDOT suspenso em PSS. O resultado apresentado foi de filmes mais lisos, mais estáveis quimicamente e a diminuição da energia de superfície, melhorando a molhabilidade do material [35].

Tanto nanofolhas de MoO_3 , quanto PEDOT:PSS, são utilizados isoladamente em dispositivos de detecção de gás. Ainda não há na literatura estudos que especificam essa combinação de materiais, então novas pesquisas da junção desses dois materiais se fazem necessária para a melhoria do dispositivo e para a diminuição de custos. Nesse trabalho será realizada a solução de nanofolhas de MoO_3 suspensas em isopropanol misturadas com PEDOT:PSS comercial.

3.5 ADSORÇÃO E A ISOTERMA DE FREUNDLICH

Adsorção é um processo físico-químico de adesão de materiais em uma interface. Em suma, a interface sólida tem capacidade de aderir moléculas do ambiente, apresentando variações a partir das propriedades do material adsorvente. As principais características que influenciam a capacidade de adsorção é a porosidade do material adsorvente, sua área de interface, a temperatura e a pressão em que está alocado.

Este fenômeno pode ser obtido na forma física – fisissorção -, onde moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por força de Van der Waals, que, por característica, apresentam forças fracas e não conseguem realizar ligações químicas; e na forma química - quimissorção -, onde as moléculas do adsorvente e do adsorvato se ligam por ligações covalentes, fazendo ligações químicas, tendendo a se acomodar em sítios e resultando em maior número de coordenação do substrato.

É possível obter, em termos quantitativos, a adsorção entre o adsorvente e o adsorvato, utilizando isotermas de adsorção. A isoterma de adsorção mostra a quantidade de fluido adsorvido por uma interface, em função da concentração ou pressão, no equilíbrio, do fluido. A isoterma de Freundlich é uma relação matemática empírica do processo de adsorção e é aplicável para sistemas em que o adsorvente é heterogêneo, ou seja, um composto. A isoterma de adsorção de Freundlich é expressa analiticamente pela equação 2.

$$\theta = K P^{1/n} \quad (2)$$

Onde K o coeficiente de adsorção de Freundlich, P é a pressão do adsorbato que interage com a superfície da camada ativa em estado de equilíbrio, n é um parâmetro empírico.

Considerando a resposta de variação de resistência da camada ativa sendo o adsorbato – quantidade de moléculas de gás sobre a superfície da camada ativa -, foi possível escrever a equação 3 de forma linearizada, sendo K o coeficiente de adsorção de Freundlich, P é a pressão do adsorbato que interage com a superfície da camada ativa em estado de equilíbrio, n é um parâmetro empírico.

$$\log \frac{R}{R_0} = \log K + \frac{1}{n} \log P \quad (3)$$

A isoterma de Freundlich, demonstra que é proporcional a quantidade de adsorbato e a solução adsorvente, ou seja, quanto maior a quantidade de gás no ambiente, maior a quantidade de material adsorvido pela superfície da camada ativa

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de mestrado foi realizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNe), que faz parte do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, sob orientação da Professora Doutora Lucimara Stolz Roman, especializada em dispositivos eletrônicos e dispositivos nanoestruturados, e sob coorientação da Doutora Luana Wouk de Menezes, também especializada em dispositivos nanoestruturados e eletrônica orgânica. O DiNe é equipado com a maioria dos equipamentos e materiais necessários para este estudo, sendo necessário utilizar equipamentos de análise do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e do Grupo de Química dos Materiais (GQM), ambos da UFPR.

4.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE MOO₃-2D

A síntese do MoO₃-2D puro foi realizada em parceria com o GQM-UFPR, sob orientação do Professor Doutor Aldo José Zarbin. Este material apresenta um

processo de síntese consolidado, demonstrando alta qualidade para diversas aplicações [30].

A solução de MoO₃-2D foi obtida pela esfoliação de 5 mg de MoO₃ tratada a 450 °C e atmosfera ambiente em 10 mL de isopropanol da marca Neon, sendo sonicados por 3 horas em banho de ultrassom e gelo. O processo de sonicação foi realizado em duas etapas de 1 hora e 30 minutos cada, tendo um intervalo de descanso do ultrassom de 15 minutos. Após a dispersão ser efetivada, a solução ficou sob centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos, causando a separação do sobrenadante, originando a dispersão total das folhas de MoO₃.

A Figura 12 apresenta a microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de MoO₃ tratada a 450 °C. A amostra apresenta três morfologias distintas: globular, hexagonal e placas lamelares, respectivamente [30].

FIGURA 12: MORFOLOGIA DA AMOSTRA DE MOO3 EM TRÊS PONTOS DIFERENTES REALIZADOS COM O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

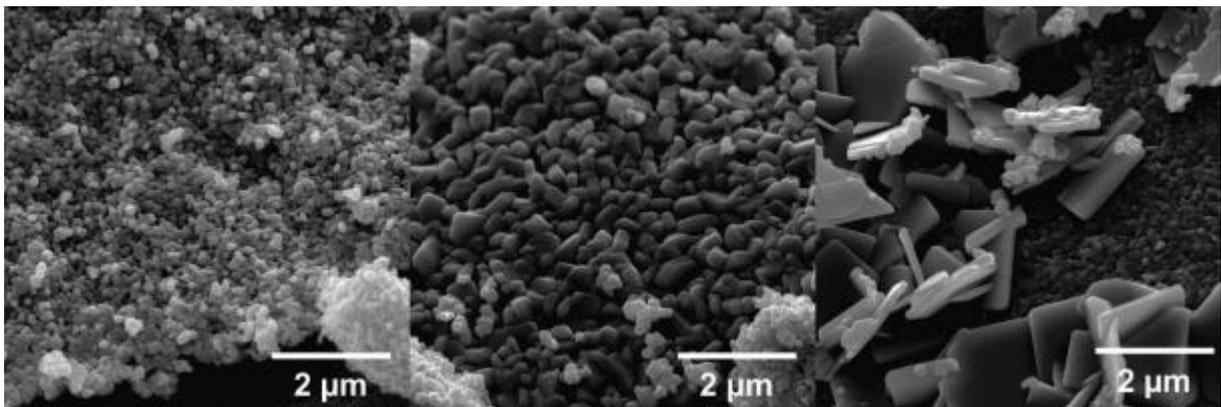


Figura 12: Adaptado de [30].

4.2 OBTENÇÃO DAS DIFERENTES RAZÕES VOLUMÉTRICAS

O 2D-MoO₃ utilizado nesse trabalho apresenta a resistência de operação muito alta (GΩ) para temperaturas abaixo de 100 °C – temperatura máxima utilizada nesta pesquisa -, logo, se faz necessária a adição de um material condutor para que as medidas fossem realizadas com êxito. O material condutor utilizado para aumentar a condutividade da camada ativa em diferentes razões mássicas e para formar o compósito, foi o PEDOT:PSS. Este polímero é comercializado pela empresa Sigma

Aldrich, na qual a fração de massa polimérica total contida na solução aquosa é de 1,3%, sendo 0,5% de PEDOT e 0,8% de PSS.

Foi estabelecido um volume de solução total fixo de 200 μL , feita em tubos de vidro vail de 1,5 mL. Em cada vail, foram inseridas diferentes quantidades percentuais de PEDOT:PSS na solução de MoO_3 , conforme descritos na Tabela 1. Na tabela, também é descrito, em μL , a quantidade de solução de PEDOT:PSS e a quantidade de solução de MoO_3 .

Tabela 1 – COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DA CAMADA ATIVA EM DIFERENTES RAZÕES, EM PERCENTAGEM E EM VOLUME.

Material	PEDOT:PSS (μL)	MoO_3 (μL)	Volume Total (μL)
MoO_3:PEDOT:PSS 3%	6	194	200
MoO_3:PEDOT:PSS 10%	20	180	200
MoO_3:PEDOT:PSS 50%	100	100	200
PEDOT:PSS 100%	200	0	200

Fonte: O autor.

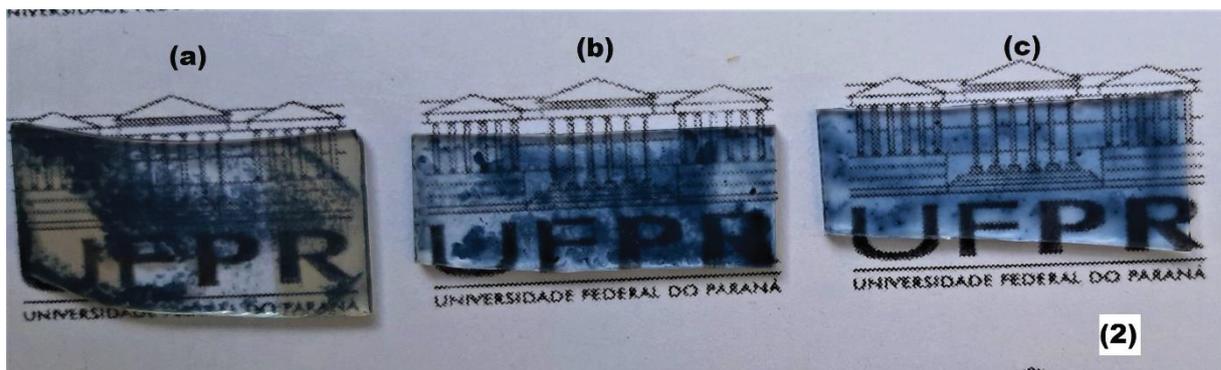
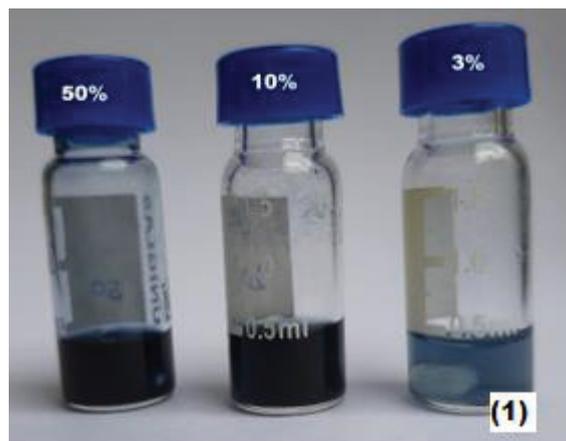
4.3 PREPARO DA CAMADA ATIVA

As soluções compostas pela mistura dos dois materiais foram submetidas a 20 horas de agitação magnética, seguida de 2 horas em sonicação no banho de ultrassom, ambos os processos em temperatura ambiente. A deposição foi feita pelo método de gotejamento *drop-casting*, sendo depositados 100 μL em uma área de 1x2,5 cm para testes em filmes finos e 10 μL em uma área de 0,3x0,9 cm para sensor. Para obter um processo de fabricação efetivo, foram realizados estudos e testes preliminares.

Inicialmente, as soluções compostas foram submetidas a 1 hora de sonicação no ultrassom sem temperatura. Quando realizadas as deposições dos filmes finos em *drop-casting* seguida de tratamento térmico de 45 °C por 30 minutos, o resultado foi de filmes com baixa homogeneidade, conforme demonstrado na Figura 13 (1) (a). A fim de melhorar a aparência dos filmes finos, as soluções foram submetidas a uma nova receita, na qual as mesmas eram sonicadas por 2 horas, seguidas de 20 horas de agitação magnética e, por fim, seguida de mais 2 horas de sonicação. A deposição

também foi feita por *drop-casting* seguido de tratamento térmico de 45 °C por 30 minutos. Os resultados apresentaram maior êxito, conforme demonstrado na Figura 13 (1) (b). O último processo utilizado e o que demonstrou melhor resultado foi composto por 20 horas de agitação magnética, seguida de 2 horas de sonicação em banho de ultrassom, com deposição em *drop-casting* e sem tratamento térmico, sendo os resultados apresentados na Figura 13 (1) (c). A solução é apresentada na Figura 13 (2).

FIGURA 13: (1) FILMES FINOS DO COMPÓSITO MOO₃:PEDOT:PSS 10% EM DIFERENTES RECEITAS DE FABRICAÇÃO, SENDO (A) 1 HORA DE SONICAÇÃO + 30 MINUTOS DE TRATAMENTO TÉRMICO A 45 °C; (B) 2 HORAS DE SONICAÇÃO + 20 HORAS DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA + 2 HORAS DE SONICAÇÃO + 30 MINUTOS DE TRATAMENTO TÉRMICO A 45 °C E (C) 20 HORAS DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA + 2 HORAS DE SONICAÇÃO. (2) SOLUÇÃO DO COMPÓSITO MOO₃:PEDOT:PSS EM 3 RAZÕES VOLUMÉTRICAS DISTINTAS: 3%, 10% E 50%.



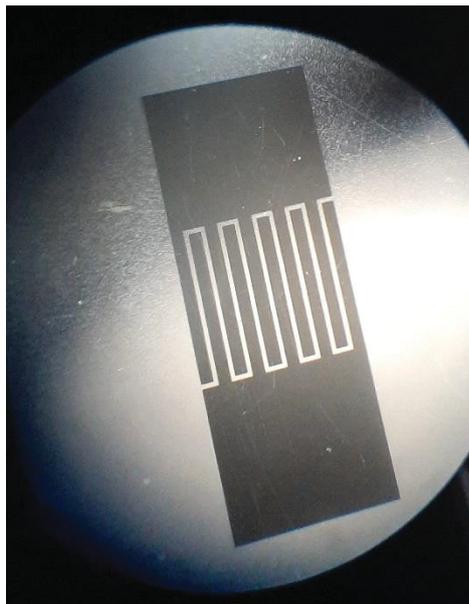
Fonte: O autor.

4.4 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS DO SENSOR DE GÁS

O modelo de eletrodo utilizado nessa pesquisa é o interdigitado, sendo um eletrodo desenvolvido para medições eletroquímicas a serem feitas com pequena quantidade da amostra.

Os eletrodos interdigitados foram produzidos sobre substrato de vidro, pela técnica de fotolitografia. A limpeza do substrato de vidro foi realizada com a solução de 2 partes de (hidróxido de amônio) NH_4OH + 2 partes de (peróxido de hidrogênio) H_2O_2 + 1 parte de H_2O destilada, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. O substrato foi recoberto com material fotoresistivo (*Negative Photoresist Kit* (referência 654892), da fabricante *Sigma-Aldrich*®), que é preparado em solução com tíner, na proporção de 1:1, utilizando a técnica de deposição *spin-coating*, sob 800 rpm durante 2 minutos, seguido de pré cozimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos. Sob a ação de luz ultravioleta (10 mW/cm^2) durante 10 segundos e uma máscara de acetato com o padrão interdigitado sobre o substrato de vidro, a base do eletrodo foi produzida. Em seguida, o substrato passou pela limpeza do material fotoresistivo no banho revelador ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) durante 90 segundos, seguido da lavagem no álcool isopropanol e secagem com nitrogênio comprimido. Por último, a preparação do substrato recebeu o pós cozimento no escuro a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos.

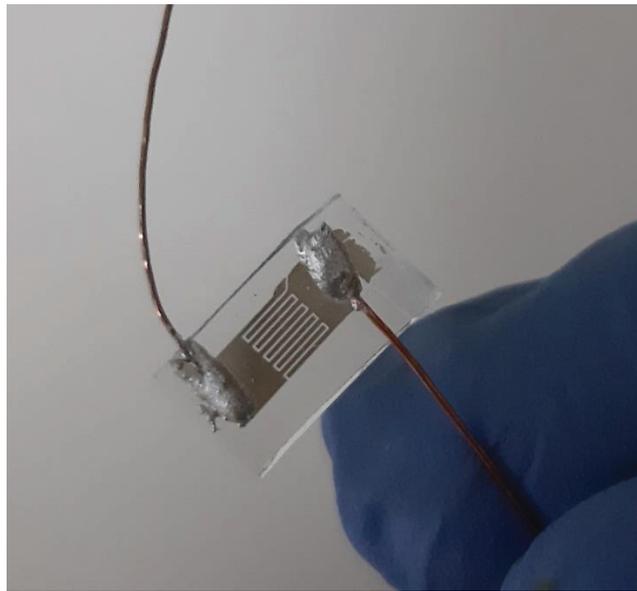
FIGURA 14: IMAGEM DA MÁSCARA DE ACETATO COM PADRÃO INTERDIGITADO FEITA COM MICROSCÓPIO ÓPTICO.



Fonte: O autor.

A metalização com Cromo (Cr) e Ouro (Au) foi feita com espessura de ~ 25 nm cada. A limpeza total do eletrodo foi feita com a solução com proporção de 0,5 mL de CHCl_3 a 65 °C + 0,2 ml de removedor, sonicados durante 1 minuto a 60 °C. A lavagem foi feita com álcool isopropanol e a secagem é feita na estufa a 100 °C durante 3 horas, resultando no eletrodo demonstrado na Figura 14.

FIGURA 15: ELETRODO INTERDIGITADO COM ~ 0,9 CM DE COMPRIMENTO E ~ 0,3 CM DE LARGURA.

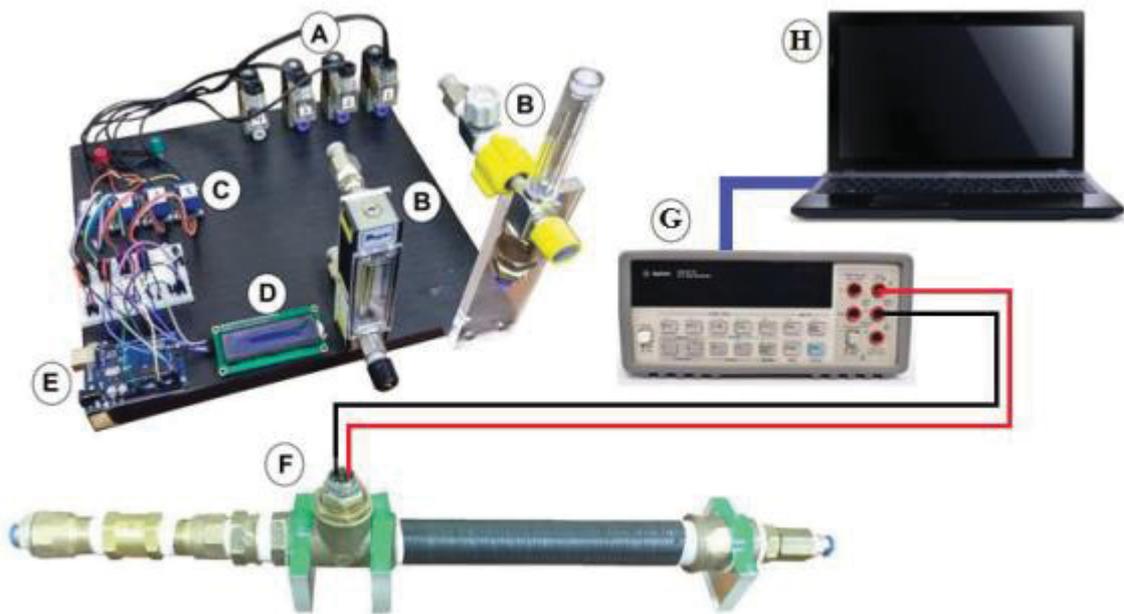


Fonte: O autor.

4.5 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR DE GÁS

O sistema de sensor de gás, conforme demonstrado na Figura 16, é responsável por toda particularidade de medida realizadas para caracterizar sensores de gás, como medida sob diferentes temperaturas, diferentes proporções de partículas de gás em ar seco, diferentes ciclos expostos ao gás e o tempo de exposição ao gás, além de detecção de umidade.

FIGURA 16: SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS. CONSISTE EM (A) VÁLVULAS SENOIDAIS, (B) ROTÂMETRO, (C) RELÉS, (D) DISPLAY, (E) PLACA ARDUINO®, (F) CÂMARA E SONDA PARA O SENSOR, (G) MULTÍMETRO E (H) COMPUTADOR.



Fonte: [36].

O sistema de caracterização está alocado no laboratório do DiNe, contendo válvulas solenoides, medidores de vazão, sensor de temperatura LM35[®], placa controladora Arduino[®], display LCD, câmara para acoplar o sensor de gás, multímetro Agilent 34401A[®], compressor de ar, fonte de tensão, borbulhador de álcool, computador com programa Labview[®] e mangueiras em poliuretano para realizar as conexões [36].

A medida de variação da resistência da camada ativa do sensor é feita pelo multímetro e convertida pelo programa Labview, armazenando os dados em pastas de dados. O controle de temperatura, abertura e fechamento dos relés para entrada de gás e ar seco, é feito pelo controlador Arduino. A resposta do sensor para variação de temperatura é feita a partir da variação de tensão em um resistor de cerâmica de 470 Ω , controlada pelo sensor de temperatura LM35.

Para medidas de variação de temperatura e degradação por tempo de exposição, foram utilizados ciclos de fluxos constantes de partículas de gás em ar seco e ar seco puro, sendo 1 L/min, controlados pelo auxílio de um borbulhador de álcool e um medidor de vazão. Para medidas com variação de quantidade de partículas de gás em ar seco, foi utilizado um borbulhador de álcool e quatro medidores de vazão – dois deles para controlar o ciclo da relação de gás para ar seco,

um para controlar a quantidade total dessa relação, sendo 1 L/min e outro para o ciclo de ar seco puro, sendo 1 L/min -.

A proporção de álcoois em ar seco é calculada pela equação de Van Der Waals (Equação 4), onde a e b são constantes características de cada gás envolvido, e P , V , n , R e T são, em ordem, pressão, volume, número de mols do gás de álcool, constante de gás e temperatura.

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (4)$$

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Com o intuito de analisar o espectro de absorção no ultravioleta e visível de filmes finos, foram feitas medidas de espectrofotometria utilizando equipamento da marca (PerkinElmer, modelo subtech spectrum ASCII prds 4.00), disponível no departamento de Química da UFPR. As medidas de absorção foram realizadas na faixa espectral 250-800 nm sobre substrato de vidro.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas pelo equipamento da marca (FEI, modelo Quanta FEG 450) a partir de amostras de 2D-MoO₃, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50% e PEDOT:PSS, em substrato de vidro.

As medidas de espessura das amostras de 2D-MoO₃, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%, 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50% e PEDOT:PSS, foram feitas pelo (perfilômetro dektak XT da marca Bruker®), sobre substrato de vidro.

A resistividade e a condutividade foram obtidas a partir da técnica de resistência de duas pontas pelo analisador de parâmetros da marca (Agilent Technologies B1500A). É aplicada uma Diferença de Potencial de 0-1 V no filme fino, sendo obtido um gráfico da corrente em função da tensão, na qual a inclinação da reta representa a resistência do filme. A resistividade (5) e a condutividade (6), são obtidas pelas equações abaixo, sendo ρ a resistividade, R a resistência, A é a área (produto do comprimento pela espessura do filme), l é a largura do filme e σ é a condutividade.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE MoO₃:PEDOT:PSS

Nesta seção serão abordadas as análises de dados ópticos, elétricos e morfológicos obtidos de filmes finos compostos de 2D-MoO₃:PEDOT:PSS. Além da análise dos dados, os mesmos serão relacionados com a literatura, indicando possíveis respostas para os fenômenos obtidos.

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES FINOS

Os filmes obtidos pela técnica de *drop-casting* são apresentados na Figura 17. Nela são demonstrados filmes finos do compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS com as proporções percentuais de 3%, 10%, 50% e 100% de PEDOT:PSS.

FIGURA 17: FOTOGRAFIA DOS FILMES FINOS DE (A) PEDOT:PSS 3%, (B) PEDOT:PSS 10%, (C) PEDOT:PSS 50% E (D) PEDOT:PSS 100%.



Fonte: O autor.

É possível notar que o filme fino que contém 3% de PEDOT:PSS tem aparência mais transparente e apresenta menor absorção, quando comparado aos com maior concentração. Esse fato é explicado pela menor quantidade mássica de material polimérico em sua composição, se assemelhando mais ao material de 2D-MoO₃ puro. A tabela 2 apresenta a espessura, em nanômetros, que os filmes finos obtiveram com 100 μ L de solução depositada. É notável que ao aumentar a percentagem de PEDOT:PSS no compósito, a espessura aumenta proporcionalmente. Como

aumentou a quantidade mássica de material polimérico na solução, o filme fino tendeu-se a ficar mais espesso.

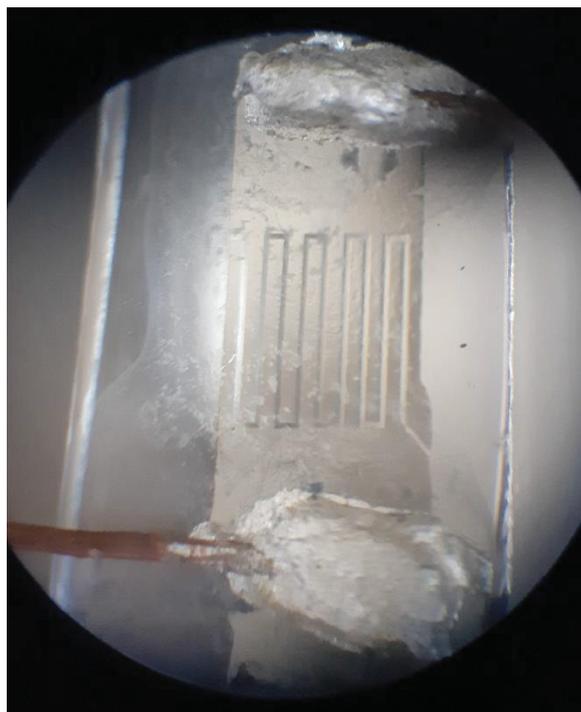
Tabela 2 – ESPESSURA DOS FILMES FINOS DO COMPÓSITO 2D-MoO₃:PEDOT:PSS PARA DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE PEDOT:PSS NA SOLUÇÃO.

Amostra 2D-MoO₃:PEDOT:PSS	Espessura (nm)
PEDOT:PSS 3%	146,9
PEDOT:PSS 10%	525,6
PEDOT:PSS 50%	2735,2
PEDOT:PSS 100%	2654,7

Fonte: o autor.

Na Figura 18, é apresentada o filme fino de 3% PEDOT:PSS sobre o dispositivo sensor. Nesse caso, a imagem foi feita em microscopia óptica. É notável um filme com aparência translúcida com pouca opacidade de coloração levemente azulada e com poucas aglomerações de material.

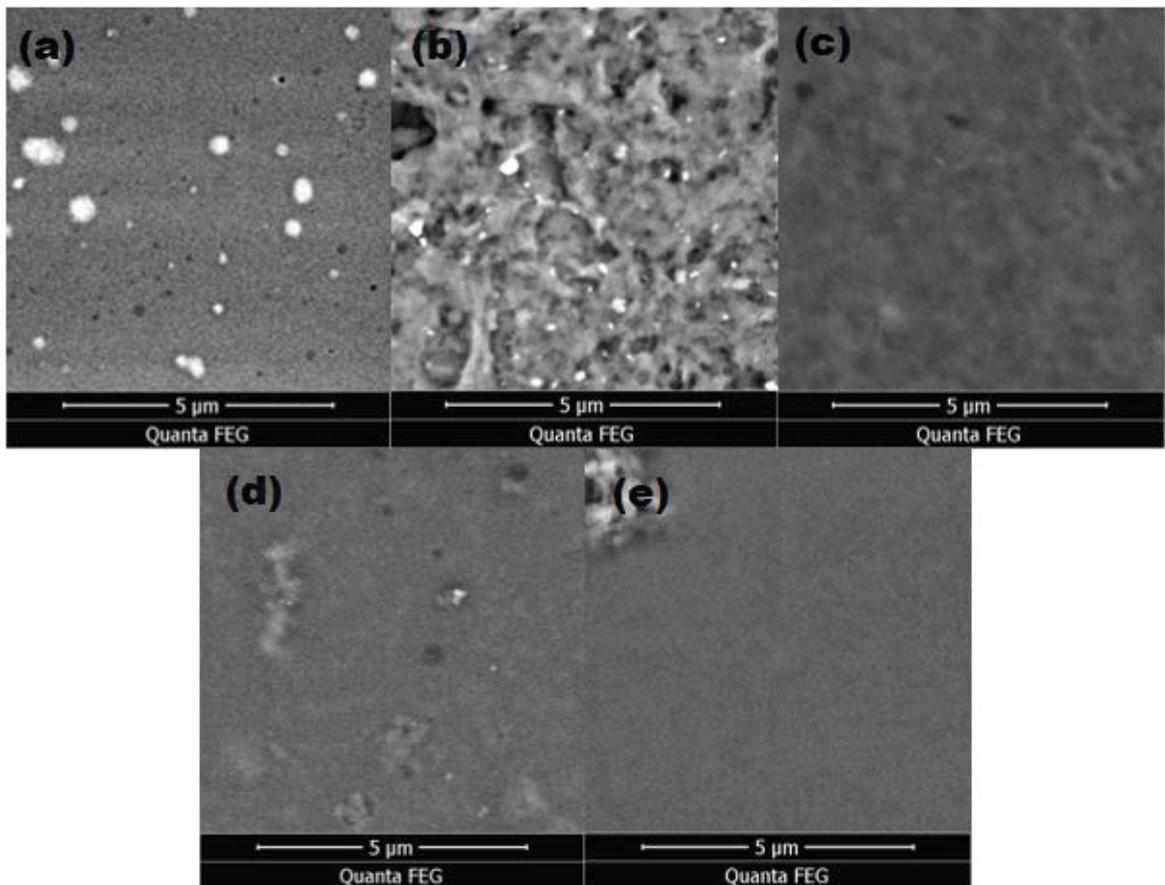
FIGURA 18: MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXÃO DO FILME FINO DO COMPOSTO 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3% SOBRE DISPOSITIVO DE SENSOR.



Fonte: O autor.

A imagens de microscopia foram feitas utilizando a técnica de varredura eletrônica (MEV), sendo possível detectar a interação dos dois materiais que compõem o compósito.

FIGURA 19: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA FILMES DE (A) 2D-MoO₃, (B) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, (C) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%, (D) 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50% E (E) PEDOT:PSS.



Fonte: O autor.

A figura 19 apresenta as imagens microscópicas das amostras com diferentes proporções mássicas de PEDOT:PSS em 2D-MoO₃. É possível notar na figura 19 (a) alguns pontos brancos em uma superfície homogênea, representando aglomerados de MoO₃. A aglomeração pode ser oriunda do método de agitação e deposição da solução no substrato. Quando adicionado 3% de PEDOT:PSS na solução de 2D-MoO₃, apresentado na Figura 19 (b), é notável que a característica do filme modificou, ficando mais heterogênea e com menos quantidade de pontos de MoO₃. A adição do PEDOT:PSS provavelmente modifica a estrutura total do filme, tal fato pode ser proveniente do solvente orgânico volátil (isopropanol) utilizado na solução de 2D-MoO₃, que, quando em contato com o PEDOT:PSS, desestrutura o PEDOT:PSS em sua estrutura *core-shell* e resulta em uma nova estrutura, onde existe a possibilidade do MoO₃ ficar como núcleo, PSS como casca e o PEDOT fica suspenso no solvente, podendo aumentar a condutividade do filme. Outra característica do filme 3% é a alta rugosidade no filme, oriunda, possivelmente, do espaçamento da cadeia polimérica que o MoO₃ acrescenta ao filme. A rugosidade e compactação do filme 3% explica a menor condutividade dentre os filmes que contém PEDOT:PSS na composição. É notável que quanto maior a percentagem de PEDOT:PSS no filme, menor a quantidade de aglomerados de lâminas de MoO₃ e mais homogêneo o filme se apresenta.

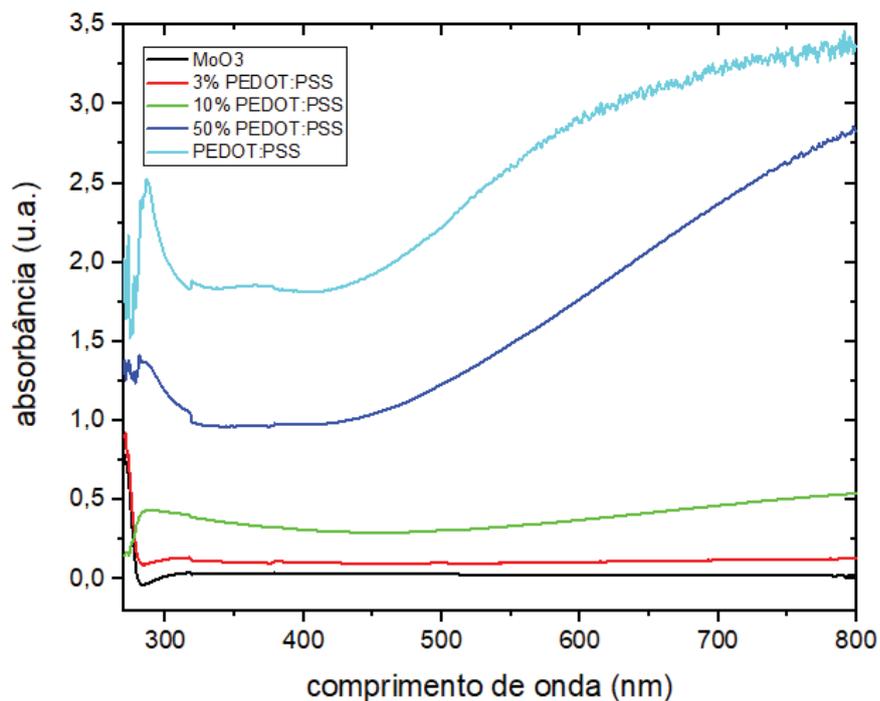
5.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

Filmes finos composto de PEDOT:PSS e nanofolhas de MoO₃ em diferentes proporções percentuais de PEDOT:PSS apresentaram respostas ópticas distintas de acordo com a quantidade percentual de PEDOT:PSS utilizada na solução.

PEDOT:PSS, apresenta *band gap* entre 1,5 eV e 3,5 eV [37]. Pode-se observar, na Figura 18, que para o PEDOT:PSS puro, a absorção é baixa na faixa do visível, entre 400-700 nm, ou seja, a transmissão é alta, sendo considerado uma vantagem para aplicação em diversas áreas da eletrônica orgânica. A resposta espectral do PEDOT:PSS corresponde, exclusivamente, às características do PEDOT, pois o PSS não demonstra qualquer absorção acima de 310 nm [37]. Analisando a curva de absorção da Figura 20, observa-se um pico de absorção além de 700 nm, que corresponde a polarons e a transições bipolarons desacoplados na

estrutura benzóide e quinóide do PEDOT [35]. Também é notável um pico de absorção próximo a 300 nm, oriunda a transição de $n \rightarrow \pi^*$ da estrutura do PEDOT, ou seja, o material possui elétrons não ligados localizados em heteroátomos, no qual os orbitais são chamados de orbitais n , sendo possível a transição desse elétron não ligado para um orbital não ocupado, gerando tais picos de absorção [38].

FIGURA 20: ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA FILMES COMPÓSITOS DE 2D-MoO₃ E PEDOT:PSS EM DIFERENTES PROPORÇÕES PERCENTUAIS DE PEDOT:PSS NA SOLUÇÃO DE 2D-MoO₃, DE 0% A 100%.



Fonte: O autor.

Em ordem decrescente de proporção de PEDOT:PSS na solução de MoO₃, é possível notar a modificação na curva de absorção, modificando, também, as propriedades do material. A curva do composto 50% PEDOT:PSS, apresenta uma queda na curva relativamente grande, quando comparada ao PEDOT:PSS puro. Tal fato é visto por causa da diminuição da espessura do filme, impactando diretamente na transmitância do mesmo. Logo, o composto gerou ao filme fino uma transmitância maior, podendo ser aplicadas em diversas áreas da eletrônica orgânica que precisam de tal transmitância. A curva de 10% e 3% PEDOT:PSS, apresentam características mais próximas da curva de 2D-MoO₃ puro.

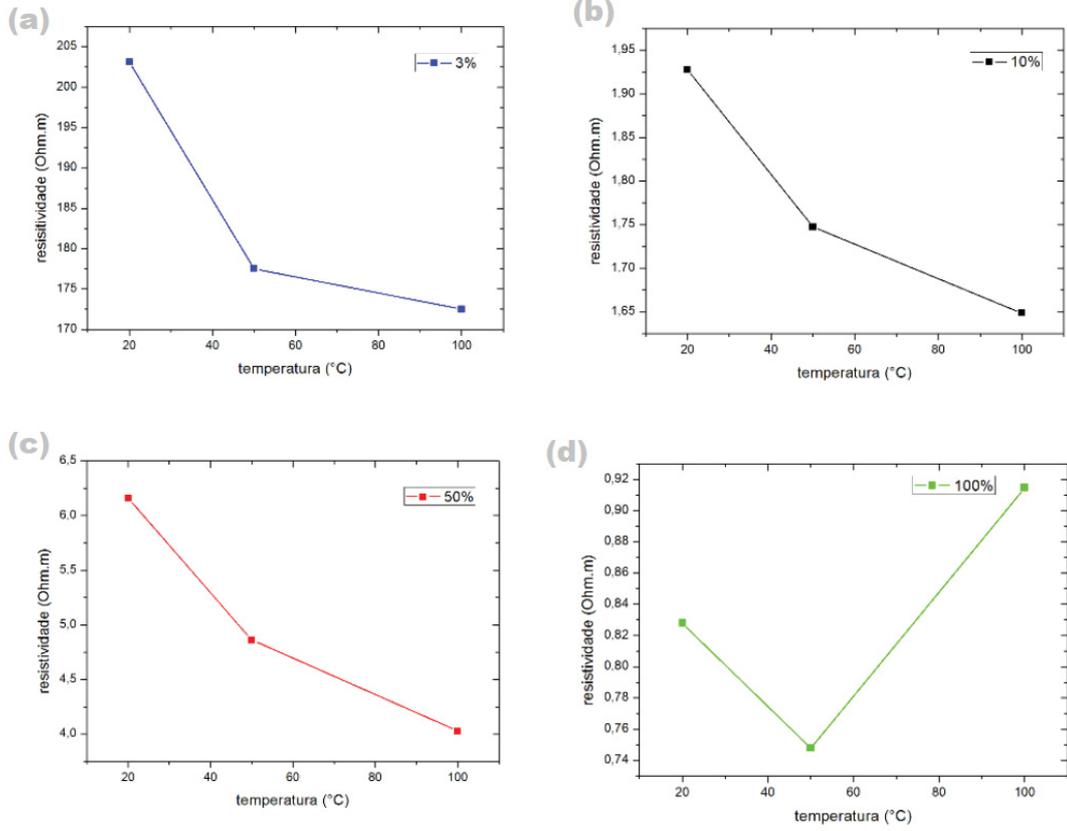
A solução de nanofolhas suspensas de MoO_3 apresenta *band gap* diferente do material em massa, sendo $\sim 4,9$ eV para o material 2D e $\sim 3,3$ eV para o material em massa. Tal ampliação do *gap* afeta diretamente a curva de absorção do material. Tal ampliação ocorre pelo efeito de confinamento quântico, onde as nanofolhas de MoO_3 apresentam dimensões comparáveis aos portadores de carga do material, ou seja, o movimento dos portadores de carga segue pontual, tornando os níveis de energia quantizados e, conseqüentemente, modificando o *gap* do material [39]. Por consequência, a curva de absorção de MoO_3 puro e menor percentual de PEDOT:PSS, apresentam um deslocamento de absorção para o azul, devido à redução lateral da nanopartícula de MoO_3 . O pico de absorção obtido na curva de MoO_3 em ~ 250 nm é oriunda da absorção excitônica [40][41].

5.1.3 RESISTIVIDADE E CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

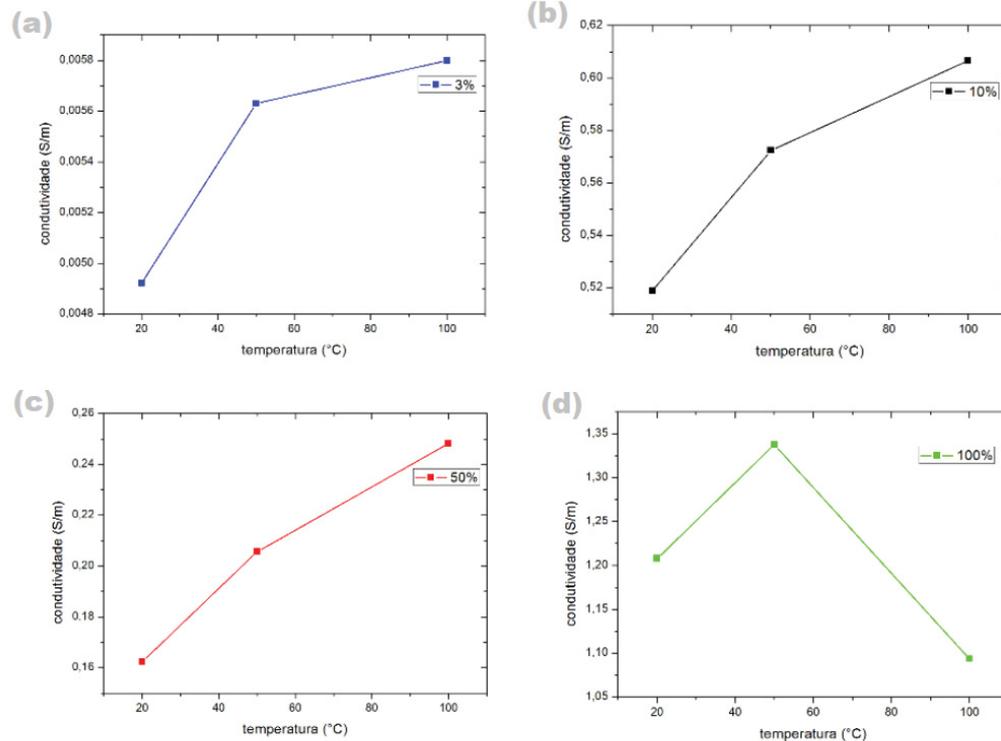
Afim de demonstrar a estabilidade térmica dos materiais estudados, testes de resistividade e condutividade da camada ativa sob temperatura em ar seco puro foram realizados, demonstrados nas Figura 21.

FIGURA 21: CURVA DE RESISTIVIDADE E CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (20 °C VARIANDO ATÉ 100 °C). PARA OS COMPÓSITOS (A) 2D- MoO_3 :PEDOT:PSS 3%, (B) 2D- MoO_3 :PEDOT:PSS 10%, (C) 2D- MoO_3 :PEDOT:PSS 50% E (D) PEDOT:PSS 100%.

Resistividade



Condutividade



Fonte: O autor.

Os filmes finos compósitos 2D-MoO₃:PEDOT:PSS apresentaram as mesmas características para testes de resistividade e condutividade, diferentemente do filme PEDOT:PSS 100%, que apresentou um decaimento considerável de condutividade entre as temperaturas de 50-100 °C. No filme de PEDOT:PSS 3% é notável a maior variação de resistividade e condutividade com o aumento de temperatura, quando comparado com os filmes de proporções percentuais maiores: 10%, 50% e 100% PEDOT:PSS. A resistividade diminuiu aproximadamente 25 Ohm.m entre as temperaturas de 20 °C a 50 °C, alcançando uma diminuição de aproximadamente 32,5 Ohm.m até 100 °C. Como a resistividade é inversamente proporcional à condutividade, a diminuição da resistividade demonstra o aumento da condutividade.

Obter um compósito que estabilize ou aumente a condutividade em função do aumento da temperatura é bastante promissor para diversas aplicações na eletrônica orgânica. Por exemplo, em algumas camadas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é necessário que o material mantenha condutividade consideravelmente alta em altas

temperaturas, pois a temperatura de operação dessas células é maior que 50 °C, resultando na otimização da transformação de energia.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA MoO₃ COM PEDOT:PSS

Os resultados a seguir apresentam respostas sobre filmes finos em dispositivos de detecção de gás com diferentes concentrações de PEDOT:PSS para o MoO₃, a fim de demonstrar a sensibilidade de detecção do material sob diferentes proporções de gás de álcoois e à questão sobre degradação por temperatura e tempo de exposição ao gás.

5.2.1 DETECÇÃO DA SELETIVIDADE DE ÁLCOOL

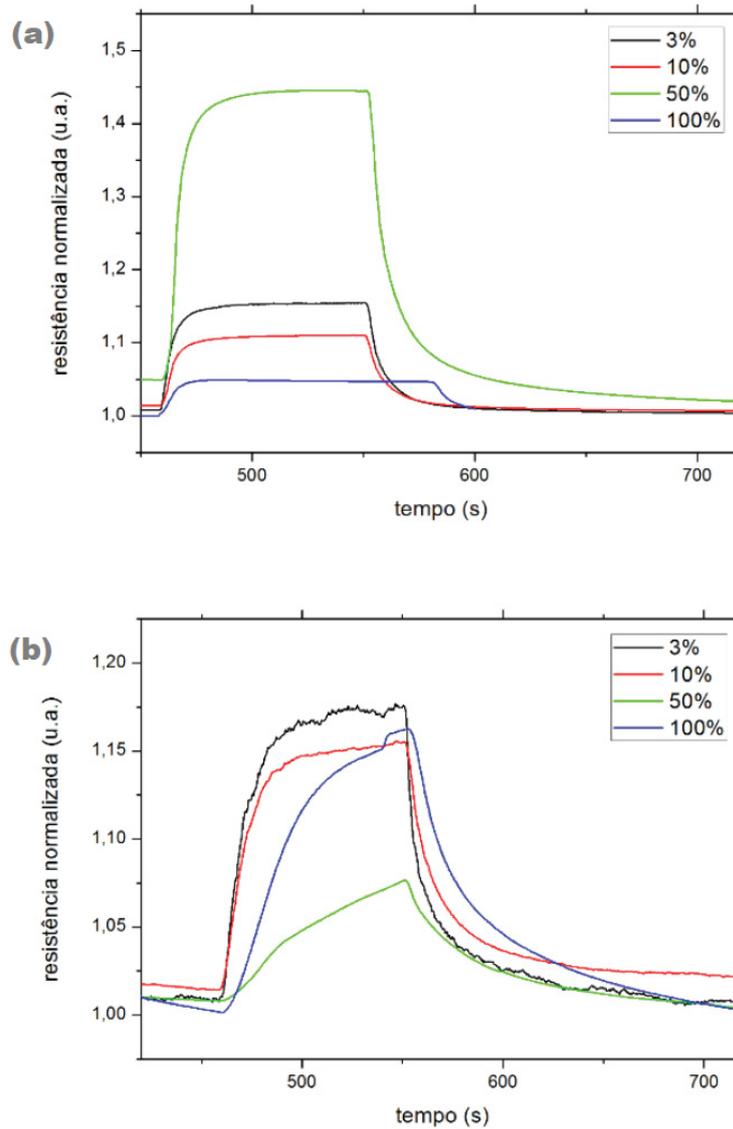
Para entender a seletividade do sensor para cada tipo de álcool, foram realizados testes com vapor de metanol e etanol em ar seco e em temperatura ambiente ~ 16 °C, a fim de obter a resposta de variação da resistência em função do tempo. Na Figura 22, é possível notar que, para o gás de etanol em ar seco, a variação da resistência dos sensores PEDOT:PSS 3%, 10% e 100% foram aproximadas, mantendo um padrão de pico. A curva do compósito PEDOT:PSS 50% além de manter um sinal baixo, ou seja, baixa variação da resistência para captar o gás no ambiente, também apresentou o tempo de resposta longo, quando comparado aos sensores com materiais compósitos. Para o gás de metanol, os sensores obtiveram um padrão de resposta, com grande variação da resistência e baixa variação do tempo de resposta, conforme descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – TEMPO DE DETECÇÃO DO GÁS DE ÁLCOOIS ETANOL E METANOL PARA DIVERSAS SOLUÇÕES DO COMPÓSITO 2D-MoO₃:PEDOT:PSS

	Etanol – tempo (s)	Metanol – tempo (s)
2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%	~ 40	~ 35
2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%	~ 40	~ 35

2D-MoO₃:PEDOT:PSS	~ 80	~ 35
50%		
PEDOT:PSS 100%	~ 80	~ 35

FIGURA 22: GRÁFICO DE RESPOSTA DE SENSORES DE GÁS PARA O GÁS DE (A) METANOL E (B) ETANOL EM AR SECO A TEMPERATURA AMBIENTE ~ 16 °C.



Fonte: O autor.

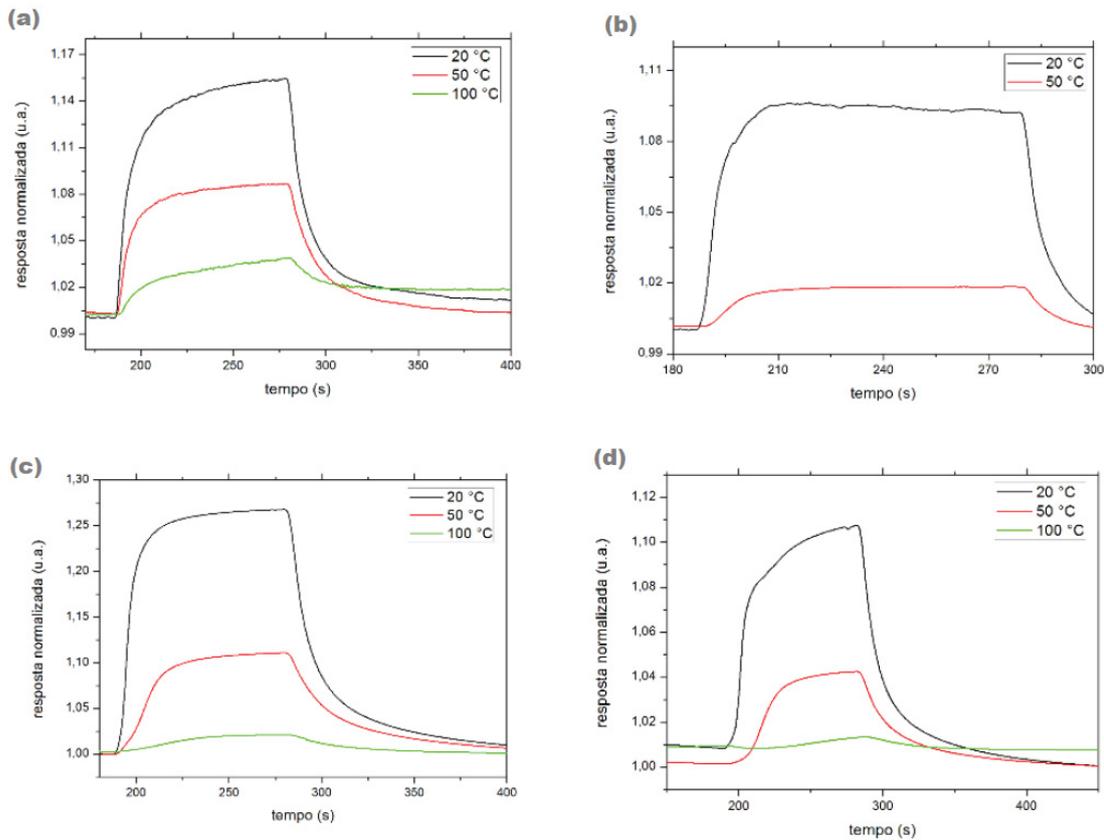
5.2.2 ESTUDO DO EFEITO DE DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE A DETECÇÃO DE ÁLCOOIS

O estudo de temperatura foi realizado nos sensores com camada ativa de MoO_3 composto por PEDOT:PSS em proporções percentuais de 3% até 100% de PEDOT:PSS. A fim de verificar a estabilidade térmica da camada ativa, foi adicionado gás de etanol e metanol em ar seco na concentração de 1000 ppm sob temperatura de 20 °C, 50 °C e 100 °C.

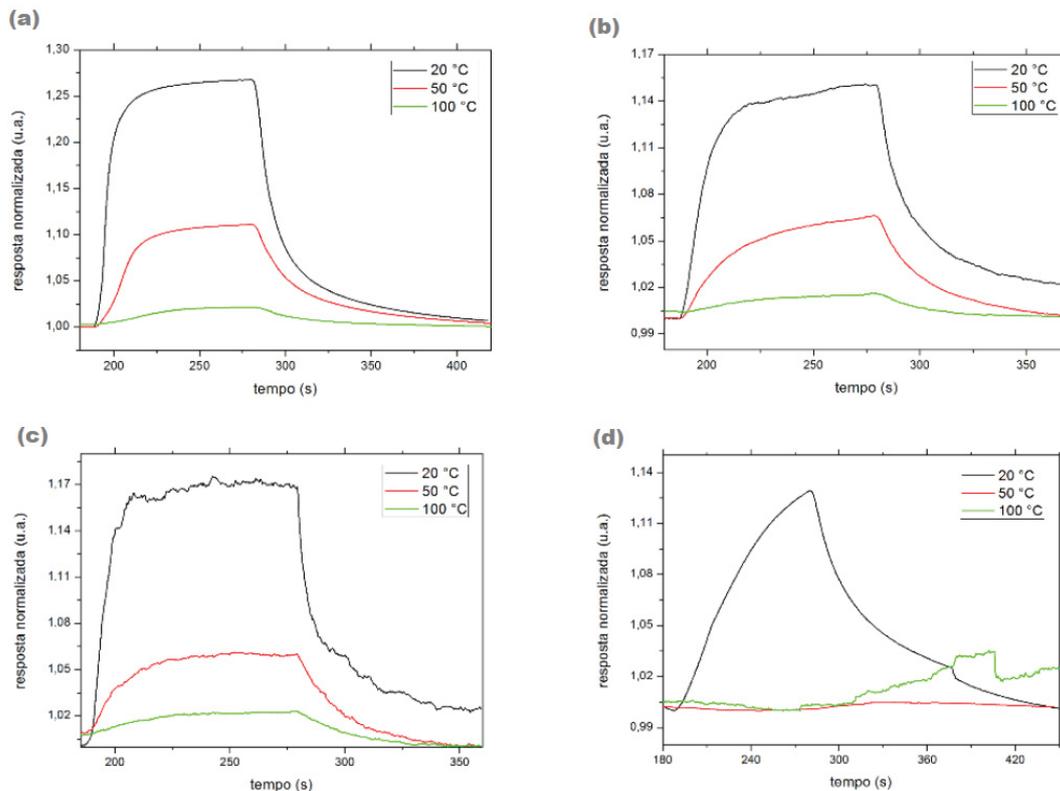
A resposta dos dispositivos de sensor, demonstrada na Figura 23, apresentam características semelhantes em todas as concentrações. O aumento da temperatura induz a diminuição da resistência elétrica do filme e, em alguns casos, até a degradação total do dispositivo.

FIGURA 23: RESPOSTA DE RESISTÊNCIA NORMALIZADA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA GÁS DE METANOL E ETANOL EM DISPOSITIVOS: (a) 3% PEDOT:PSS, (b) 10% PEDOT:PSS, (c) 50% PEDOT:PSS e (d) 100% PEDOT:PSS, PARA TODA SOLUÇÃO DE MoO_3 .

Metanol



Etanol



Fonte: O autor.

Na resposta para gás de etanol, a curva apresenta maior variação da resistência entre as temperaturas, quando comparado à curva para gás de metanol. Tal fato pode ocorrer por interferência do gás na superfície do filme, ocasionado pela quimissorção. Como cada gás tem uma estrutura química diferente, a interferência no filme pode ser variada. É notável, também, que quanto menor a proporção percentual de PEDOT:PSS no filme da camada ativa, maior a estabilidade da resistência. Uma possível resposta para isso é a modificação da estrutura do polímero de maneira intersticial com a adição de oxigênio e hidrogênio oriundos do vapor do álcool utilizado.

No caso da curva de PEDOT:PSS 10% para o gás de metanol e PEDOT:PSS 100% para o gás de etanol, ocorreu degradação completa para 100 °C, sendo possível visualizar uma curva sem distinção da leitura das moléculas de gás de álcoois e de ar seco. Na curva de PEDOT:PSS 10%, não foi possível realizar a medida completa, pois a curva se apresentou totalmente degradada. Nesses casos, os

sensores não apresentaram sensibilidade para realizar a medida de detecção do gás, apresentando inviabilidade de detecção em 100 °C.

É notável, também, que a variação da camada ativa influencia no tempo de resposta do dispositivo para detectar o gás, conforme demonstrado na Tabela 4. Nos dois gases estudados, os dispositivos que tinham trióxido de molibdênio bidimensional na solução apresentaram um tempo de resposta mais satisfatório na detecção do gás, cerca de ~ 60 segundos mais rápidos que os dispositivos de 100% PEDOT:PSS para o caso do vapor de etanol e ~ 65 segundos para o vapor de metanol.

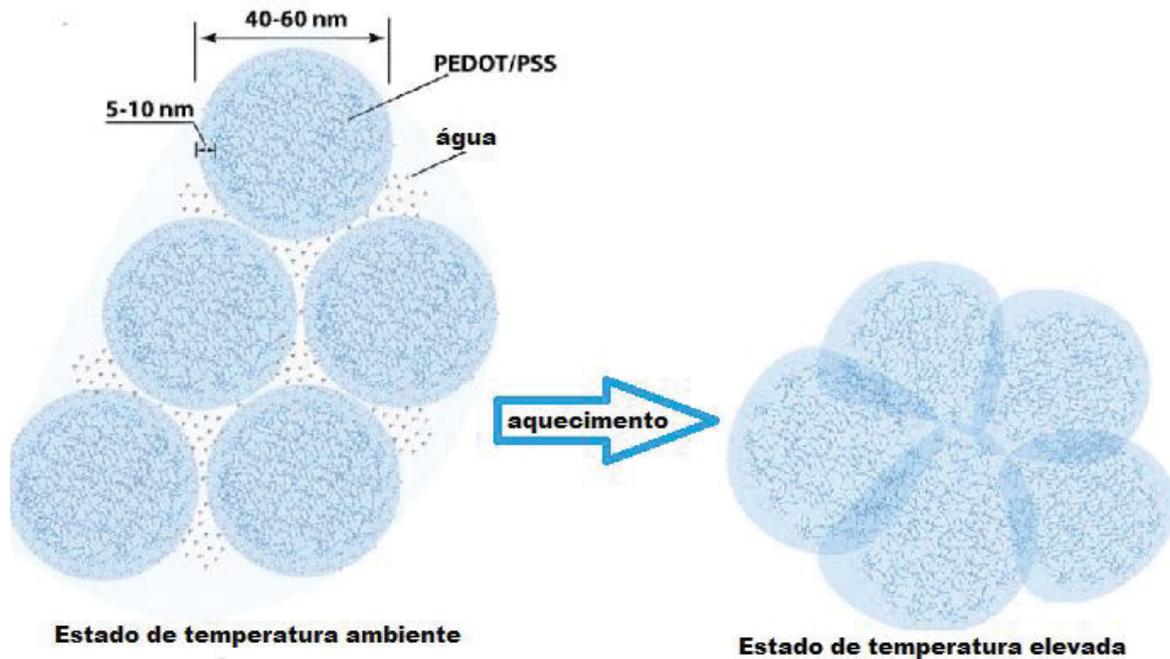
Tabela 4 – TEMPO DE DETECÇÃO DO GÁS DE ÁLCOOIS ETANOL E METANOL PARA DIVERSAS SOLUÇÕES DO COMPÓSITO 2D-MoO₃:PEDOT:PSS A 20 °C.

	Etanol – tempo (s)	Metanol – tempo (s)
2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%	~ 20	~ 35
2D-MoO₃:PEDOT:PSS 10%	~ 35	~ 15
2D-MoO₃:PEDOT:PSS 50%	~ 35	~ 35
PEDOT:PSS 100%	~ 80	~ 100

5.2.2.1 EFEITOS DA TEMPERATURA NO COMPÓSITO 2D-MoO₃:PEDOT:PSS

Segundo a literatura [42], o aumento da condutividade do PEDOT:PSS quando exposto a temperaturas maiores que a ambiente advém da retenção de água do PEDOT:PSS. Quando exposto à temperatura ambiente e umidade, a casca PSS da solução absorve vapor de água do ar, mantendo presente a água entre as cascas de PSS. Nesse caso, a estrutura *core-shell* de PEDOT:PSS tem aproximadamente 40-60 nm de diâmetro, somando a casca rica em PSS com aproximadamente 5-10 nm e o núcleo de PEDOT. Adaptado Do estudo [42], a Figura 24 ilustra a estrutura do filme fino de PEDOT:PSS 100% para temperatura ambiente e temperatura alta.

FIGURA 24: ILUSTRAÇÃO DO MODELO MORFOLÓGICO DA ESTRUTURA DE PEDOT:PSS EM TEMPERATURA AMBIENTE E EM ALTA TEMPERATURA. O DIÂMETRO DO GRÃO DE PEDOT:PSS É DE APROXIMADAMENTE 40-60 NM, INCLUINDO A BORDA DE PSS, COM A LARGURA DE APROXIMADAMENTE 5-10 NM.



Fonte: Adaptado de [42].

É demonstrado que o material perde água – massa -, quando exposto à altas temperaturas, reduzindo a distância entre os grãos de PEDOT:PSS. Até 120 °C, a perda água chega a 20%. Como foi utilizado um limite de temperatura de 100 °C no presente estudo, é sugerido que a perda de água do material é aproximada a esse percentual. A redução da água na estrutura e, conseqüentemente, a redução da distância entre os grãos gera um aumento de condutividade no material. Na teoria, a casca rica em PSS contribui para a resistividade do filme e, quando à altas temperaturas, ocorre, também, a redução desse contorno do PEDOT:PSS, aumentando a condutividade geral do material.

A diminuição significativa da resistividade dos materiais estudados que apresentam PEDOT:PSS na composição estão de acordo com o estudo [39].

No caso do trióxido de molibdênio, o aumento da temperatura até 100 °C não modifica a estabilidade do material, sabendo que ele é classificado como um metal de transição e que a temperatura de operação é a partir de 150 °C. No MoO₃ 2D, a

temperatura ideal de operação é de 300 °C [40], ou seja, em faixas de temperaturas mais baixas, os processos de reação de adsorção/dessorção a elementos externos não ocorrem, mantendo a estabilidade do material.

Possivelmente, pelas informações citadas acima, as camadas ativas com menor percentual de PEDOT:PSS para MoO₃ apresentaram maior estabilidade na resposta do sensor em resistência.

5.2.3 SENSIBILIDADE DE DETECÇÃO DE GASES

Para obter a sensibilidade do sensor de compósito 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, foram realizados testes em baixas concentrações de álcoois – etanol e metanol -, a fim de detectar a menor quantidade de partículas de gás no ambiente que o sensor consegue captar. As medidas foram feitas com diferentes concentrações de álcoois em ar seco, com proporções de 10%, 40%, 80% e 100% de partículas no ar seco. Em partículas por milhão, essa proporção é demonstrada na Tabela 5 e 6, para metanol e etanol, respectivamente.

Tabela 5 – PROPORÇÃO PERCENTRUAL E PARTÍCULAS POR MILHÃO DE ETANOL E METANOL EM AR SECO

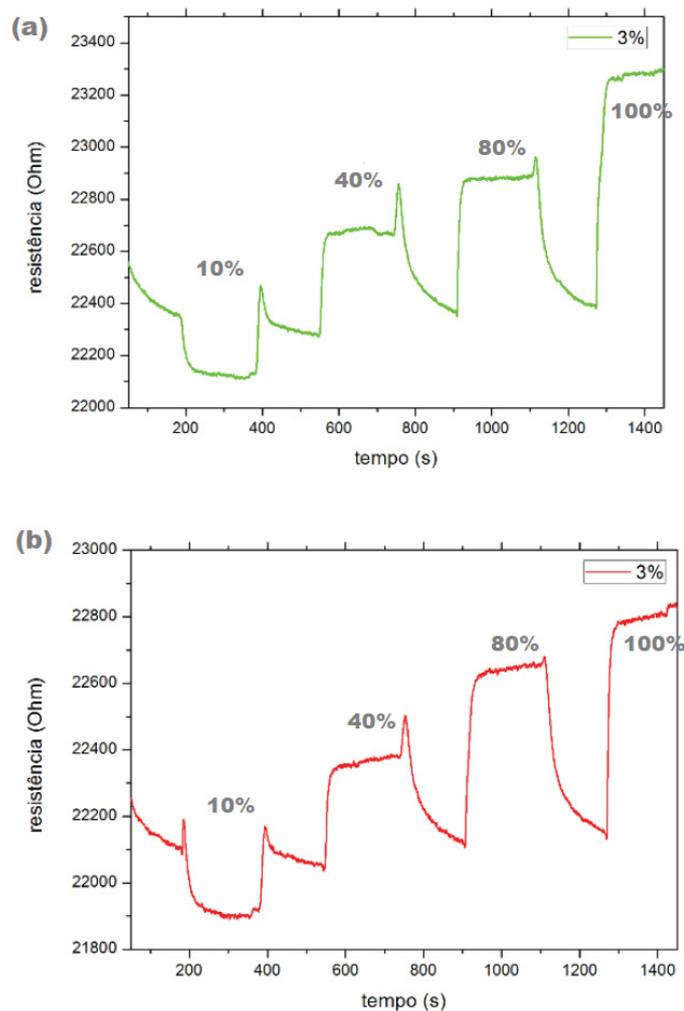
Metanol em ar seco (%)	Etanol em ar seco (ppm)	Metanol em ar seco (ppm)
10%	92	92
40%	289	289
80%	416	448
100%	504	910

Fonte: O autor.

Na Figura 25, é possível notar que as respostas em diferentes proporções de gás apresentaram a mesma forma. Em 10% de partículas de álcool no ar seco, a curva se apresenta invertida, quando comparada as curvas de outras proporções percentuais de álcool no ambiente. Tal fato pode ser oriundo da retirada de elétrons do gás oxidante, tornando-o redutor, resultando no aumento da condutividade e diminuindo a resistência da camada ativa [44]. Outra possibilidade é o efeito úmido no filme, ou seja, em uma maior percentagem de gás no ambiente – 40%, 80% e

100% -, há uma maior quantidade de partículas de gás no filme, podendo umedece-lo e resultar na dilatação total do filme fino. Tal interferência dificulta a detecção das moléculas e faz com que a resistência do filme aumente.

FIGURA 25: GRÁFICO DE RESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIVERSAS CONCENTRAÇÕES PERCENTUAIS DE ÁLCOOIS EM AR SECO, SENDO (A) METANOL EM AR SECO E (B) ETANOL EM AR SECO.



Fonte: O autor.

5.2.4 ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA SENSOR 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%

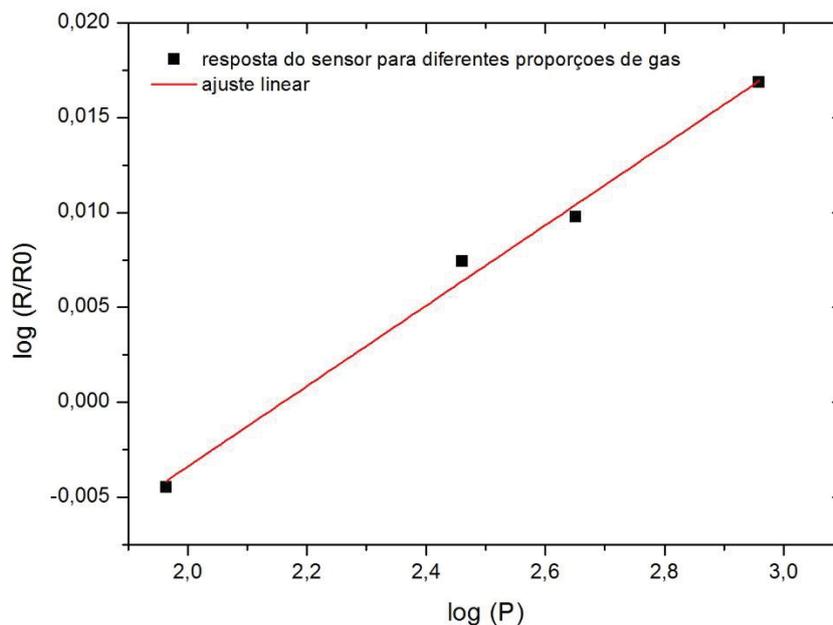
O dispositivo de sensor com a camada ativa MoO₃:PEDOT:PSS 3% foi testado em baixos níveis de vapor de álcoois, a fim de obter o limite de detecção.

Por ser um compósito em monocamada e apresentar estrutura irregular, ou seja, filme heterogêneo, é utilizada a isoterma de Freundlich para obter a adsorção

da superfície da camada ativa. De acordo com a equação 4, que representa analiticamente a isoterma de Freundlich, demonstra que é proporcional a quantidade de adsorvato e a solução adsorvente, ou seja, quanto maior a quantidade de gás no ambiente, maior a quantidade de material adsorvido pela superfície da camada ativa, o que está de acordo com a Figura 26.

O gráfico de $\log R/R_0$ e $\log P$ é uma reta com intersecção igual a K e inclinação igual a $1/n$.

FIGURA 26: GRÁFICO DE LOG DE P EM FUNÇÃO DE LOG DE (R/R₀) DAS RESPOSTAS DE RESISTÊNCIA DA CAMADA ATIVA COM AJUSTE LINEAR PARA GÁS DE METANOL.



Fonte: O autor.

A partir da curva acima, é obtido o valor de $K = -0,0457$ e $n = 47,21$, com a razão de correlação $R^2 = 0,99$. Para uma adsorção favorável, a intensidade de adsorção n deveria estar entre $1 < n < 10$. O valor de K é relacionado com a capacidade de adsorção do material. Considerando a equação 2 e ($R/R_0 = 1$) para uma resposta nula da camada ativa, é possível obter a menor taxa de adsorção da camada ativa, sendo 0,003 ppm.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um método de síntese foi utilizado para desenvolver o compósito baseado em 2D-MoO₃ e PEDOT:PSS.

Parâmetros como temperatura, método e tempo de agitação, foram testados e levados em consideração para desenvolver uma solução que resultasse em um produto de fácil deposição e boa reprodutibilidade, no caso, em filmes finos uniformes.

A temperatura elevada de atuação do material e a baixa condutividade em temperatura ambiente restringiram a aplicação do material 2D-MoO₃ puro na camada ativa do dispositivo de sensor, sendo necessário inserir, em proporções percentuais diversas, um material com propriedades semicondutoras em temperatura ambiente para compor uma solução com aplicação viável. A de PEDOT:PSS na solução foram suficientes para diminuir em até duas ordens de grandeza a resistência do material. A rota de síntese foi a mesma utilizada para todas as soluções com diferentes proporções percentuais de PEDOT:PSS.

Em sensores, o estudo da atuação da temperatura durante ciclos de detecção de gás de álcoois indicou, em todas as soluções estudadas, a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura ambiente. O aumento da temperatura também resultou no aumento do tempo de resposta de detecção dos gases. Outra característica notada foi a diferença nas respostas de resistência elétrica ao analisar a seletividade dos gases de álcoois. Como cada gás tem uma estrutura química diferente, a interferência no filme, ocasionada pela quimissorção, pode ser variada, interferindo diretamente nas curvas características de detecção do sensor.

Na análise dos filmes, foi notável que quanto menor a quantidade de PEDOT:PSS na solução da camada ativa, maior a estabilidade da resistência elétrica no sensor.

O estudo de sensibilidade do sensor foi realizado apenas com o filme de 2D-MoO₃:PEDOT:PSS 3%, a fim de detectar o limite de detecção do sensor. Em ambos os gases de álcoois que o sensor foi exposto, a curva de detecção foi inversa. Tal fato pode ter interferido diretamente na obtenção do limite de detecção do sensor, ficando fora dos parâmetros favoráveis de adsorção de moléculas de gás de metanol na superfície do sensor. Retornar os testes com maior cuidado ou utilizando nova técnica se faz necessária.

Com isso, pode-se concluir que os objetivos iniciais propostos para essa dissertação de mestrado foram atingidos, por realizar a síntese do compósito e conseguir,

com êxito, filmes finos uniformes; aplicá-los em sensores de gás e obter resultados de detecção importantes para diferentes álcoois e perceber, a partir de diversas análises, as propriedades do compósito e sua possibilidade de aplicações em outros dispositivos orgânicos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

1. Inserção de outros materiais semicondutores para substituir o PEDOT:PSS
2. Suspender o 2D-MoO₃ em água
3. Realizar testes de detecção para outros gases
4. Realizar novos testes para o limite de detecção
5. Inserir o compósito em outros dispositivos orgânicos, como na intercamada HTL de fotovoltaicos.

8 REFERÊNCIAS

1. Norma Regulamentadora n° 15 (NR15) – Atividades em operações insalubres. Disponível em: <https://www.valor.srv.br/artigo.php?id=959&titulo=norma-regulamentadora-15-nr15-atividades-em-operacoes-insalubres> Acesso em: 2 de dezembro de 2021.
2. HAHN, Y. G.; UMAR, A. **Metal Oxide Nanostructures and their applications**. Cap. 2, 2010.
3. De Lacy Costello, B. P. J.; Ewen, R. J.; et al. Thick film organic vapour sensors based on binary mixtures of metal oxides. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 92, n. 1-2, p. 159–166, 2003.
4. Rao, B. B. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. **Materials. Chemistry and Physics**, v. 64, n. 1, p. 62–65, 2006.
5. DEMARQUETE, N. R. Estrutura e propriedade de polímeros. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Pol%C3%ADmeros.pdf> Acesso em: 01 de outubro de 2021
6. DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. **Polímeros Semicondutores**. 1ª Ed. Editora Livraria da Física, 2012.

7. Teoria da ligação de valência – TLV. Departamento de Química da UFMG. Disponível em: <http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/downloads/aulas/aula%2018%20-%20teoria%20da%20ligacao%20de%20valencia.pdf>. Acesso em: 01 de outubro de 2021.
8. GLOGAUER, A. Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e o outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Esquema-em-distribuicao-de-energia-da-formacao-de-orbitais-moleculares-entre_fig2_310608246. Acesso em: 01 de outubro de 2021.
9. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência de Polímeros**. 1ª Ed. São Paulo, Editora Manole, 2007.
10. ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 6ª Ed. WH Freeman & Co, 1997.
11. Karbovnyk, I.; Olenych, I.; et al. Effect of Radiation on the Electrical Properties of PEDOT-Based Nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, 2016.
12. Wu, X.; Li, F.; et al. Flexible organic light emitting diodes based on double-layered graphene/PEDOT:PSS conductive film formed by spray-coating. **Vacuum**, v. 101, p. 53–56, 2014.
13. CRODA. Polymeric Surfactants. Disponível em: <https://www.croda-cropcare.com/pt-br/discovery-zone/technologies/polymeric-surfactants>. Acesso em: 08 de setembro de 2021.
14. Conductive polymers: PEDOT:PSS. Disponível em: [HTTP://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSSCONDUCTIVE-POLYMERS.ASPX](http://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSSCONDUCTIVE-POLYMERS.ASPX). Acesso em: 08 de setembro de 2021.
15. 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, 2016.
16. Yemata, T. A.; Kyaw, A. K. K.; et al. Enhanced Thermoelectric Performance of PEDOT:PSS with Long-term Humidity Stability via Sequential Treatment with Trifluoroacetic Acid. **Polymer International**, v. 69, n. 1, p. 84-92, 2019.

17. HONG, W. J.; XU, Y. X.; et al. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1555 – 1558, 2010.
18. Lewis, B.G.; Paine, D.C.; Applications and processing of transparent conducting oxides; **MRS Bulletin**, v. 25, n. 28, p. 22-27, 2000.
19. Seiyama, T.; Kato, A. A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. **Anal. Chem.**, v. 34, n. 11, p. 1502-1503, 1962.
20. ZNO
21. Lou, X. Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors. **J. Sens. Trans. Technol.**, v. 3, p. 1-5, 1991.
22. Gopel, W.; Schierbaum, sensores $KD SnO_2$: status atual e perspectivas futuras. **Sens. Actuators, B**, v. 26, p. 1 – 12, 1995.
23. Bochenkov, V. E.; Sergeev, G. B. Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. **American Scientific Publishers**, v. 3, p. 31-52, 2010.
24. KAUR, G.; MITRA, A.; et al. Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. **Materials International**, v. 25, p. 12-21, 2015.
25. Ho, G. W.; Chua, K. J.; et al. Metal loaded WO_3 particles for comparative studies of photocatalysis and electrolysis solar hydrogen production, **Chem. Eng. J.**, p. 661–666, 2012.
26. Wypych, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois. **Química Nova**, v. 37, p. 1220–1226, 2014.
27. GROTH, P. V. The crystal structure of Molybdenum Trioxide, MoO_3 . **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, 1877.
28. Inzani, K.; Grande, T.; et al. A van der Waals Density Functional Study of MoO_3 and Its Oxygen Vacancies. **J. Phys. Chem. C.**, v. 120, n. 16, p. 8959-8968, 2016.
29. Chithambararaj, A.; Sanjini N. S.; et al. Preparation of h- MoO_3 and α - MoO_3 nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 14761-14769, 2013.
30. Ariane Schmidt dos Santos. **Filmes finos e transparentes de materiais bidimensionais baseados em óxidos e sulfetos de molibdênio**. Dissertação de

- mestrado. 2019. Pós graduação de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.
31. Malik, R.; Joshi, N.; et al. Advances in the designs and mechanisms of MoO₃ nanostructures for gas sensors: a holistic review. **Materials Advances**, v. 2, n. 13, p. 4190–4227, 2021.
 32. EVANS, J. Além do grafeno. **Chemistry World**. Artigo. 2 de janeiro de 2014.
 33. Ji, F.; Ren, X.; et al. 2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8696–8703, 2016.
 34. Chen, L.; Wang, P.; et al. Efficient Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using PEDOT/PSS Doped with Solution-Processed MoO₃ as Anode Buffer Layer. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 102, p. 66-70, 2012.
 35. Wang, Y.; Luo, Q.; et al. Solution-Processed MoO₃:PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 13, p. 7170–7179, 2015.
 36. Eising, M.; O’Callaghan, C.; et al. The role of carbon nanotubes on the sensitivity of composites with polyaniline for ammonia sensors. **Carbon Trends**, v. 3, 100026, 2021.
 37. Gangopadhyay, R.; Das, B.; et al. M.R. How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. **RSC Adv.**, v. 4, p. 43912-43920, 2014.
 38. Sarker, A. K.; Kim, J.; et al. Lee Hydroiodic acid treated PEDOT:PSS thin film as transparent electrode: an approach towards ITO free organic photovoltaics. **RSC Adv.**, v. 5, p. 52019-52025, 2015.
 39. Ji, F.; Ren, X.; et al. 2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8696–8703, 2016.
 40. Balendhran, S.; Walia, S.; et al. Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides, **Adv. Funct. Mater.**, v. 23, p. 3952–3970, 2013.
 41. Sreedhara, M. B.; Matte, H. S.; et al. Synthesis, characterization, and properties of few-layer MoO₃. **Chem. – Asian. J.**, v. 8, p. 2430–2435, 2013.
 42. Zhou, J., Anjum, D. H.; et al. The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses. **J. Mater. Chem. C.**, v. 2, n. 46, p. 9903–9910, 2014.
 43. Ji, F.; Ren, X.; et al. 2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8696–8703, 2016.

44. Saruhan, B.; Fomekong, R. L.; et al. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics. **J. Frontier in sensors**. v. 2, 2021.