

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENAN BARBIERI ESTEFANI

INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE PONTOS QUÂNTICOS  
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SENSORES DE ÁLCOOIS E UMIDADE  
EM TEMPERATURA AMBIENTE

CURITIBA

2025

RENAN BARBIERI ESTEFANI

INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE PONTOS QUÂNTICOS  
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SENSORES DE ÁLCOOIS E UMIDADE  
EM TEMPERATURA AMBIENTE

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

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena.

CURITIBA

2025

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

Estefani, Renan Barbieri

Investigação do potencial de uso de pontos quânticos de dióxido de titânio em sensores de álcoois e umidade em temperatura ambiente / Renan Barbieri Estefani. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: José Pedro Mansueto Serbena

1. Dióxido de titânio. 2. Compostos orgânicos. 3. Umidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Serbena, José Pedro Mansueto. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

## 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 **RENAN BARBIERI ESTEFANI** intitulada: **Investigação do Potencial de Uso de Pontos Quânticos de Dióxido de Titânio em Sensores de Álcoois e Umidade em Temperatura Ambiente**, sob orientação do Prof. Dr. JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre 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, 14 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 13:29:17.0

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 15:06:00.0

HUGO JOSÉ NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS)

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 10:32:05.0

JULIANA ZARPELLON

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*À minha futura esposa, minha maior fonte de apoio e inspiração. Sua paciência, carinho e compreensão foram essenciais em cada etapa desta jornada. O tempo dedicado a ouvir minhas reflexões intermináveis sobre esta pesquisa (e tantos outros assuntos), as discussões sobre os resultados e cada "isso não faz sentido" ou "parabéns, ficou muito bom" foram a força que me impulsionou a seguir em frente. Seu apoio incondicional fez toda a diferença, e esta conquista também é sua.*

*Ao RODRIGO, cujo companheirismo e trocas de conhecimento tornaram essa caminhada mais enriquecedora. Em especial pela parceria, as jogatinas e rodízios, pelas discussões produtivas e pelo apoio mútuo constante.*

*Aos meus pais, pelo amor incondicional, incentivo e suporte inestimáveis, mesmo nos momentos de ausência.*

*Dedico esta dissertação a todos vocês, que fizeram parte desta conquista e a tornaram ainda mais especial.*

## AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação só foi possível graças ao apoio, incentivo e colaboração de muitas pessoas e instituições, às quais expresso minha profunda gratidão.

Aos meus familiares e amigos que, de perto ou de longe, estiveram ao meu lado, oferecendo apoio, leveza e conselhos nos momentos necessários.

Aos colegas de laboratório, pelo convívio enriquecedor, pelas trocas de conhecimento e pela parceria ao longo desta caminhada. Em especial, ao grupo de sensores, pelas discussões produtivas, colaborações e aprendizados compartilhados.

Ao meu orientador, Professor José Serbena, pela orientação, paciência e incentivo ao meu crescimento acadêmico e profissional. Sua confiança em meu trabalho foi fundamental para a realização deste trabalho.

Aos colaboradores de pesquisa, pelo suporte técnico e contribuições com materiais que ajudaram a aprimorar esta dissertação.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelo suporte na caracterização dos materiais e pela disponibilidade dos equipamentos essenciais para este estudo.

À CAPES, pelo financiamento da pesquisa, viabilizando esta etapa fundamental da minha formação acadêmica.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista, meu mais sincero agradecimento.

*“Os trabalhadores não têm pátria. Não podemos tomar de assalto o que não possuímos. Portanto, nada temos a perder, a não ser nossas correntes. Temos um mundo a ganhar. Trabalhadores de todos os países, uni-vos! A luta do proletariado contra a burguesia não é apenas uma luta econômica e política, mas é, antes de tudo, uma luta revolucionária. O proletariado só pode conquistar a liberdade através da destruição total do sistema burguês e da transformação radical da sociedade. Esta é uma luta pela emancipação da humanidade, pela conquista de um mundo onde os oprimidos possam finalmente tomar o poder e a riqueza que lhes pertencem de direito.”*

– Karl Marx e Friedrich Engels, *Manifesto do Partido Comunista*

## RESUMO

A necessidade de identificação e quantificação de gases poluentes, como álcoois emitidos na queima de combustíveis, tem sido um desafio ao passar das décadas. Segundo estudos apresentados, etanol tem sido um dos compostos orgânicos de maior emissão na atmosfera nos anos passados compondo 24% das emissões totais. Como uma medida de mediar este problema, este estudo apresenta um sensor químico resistivo para detecção de umidade e vapores de álcoois operando em temperatura ambiente. O dispositivo consiste em um compósito de pontos quânticos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em fase anatase, com morfologia esférica e diâmetro médio de  $4 \pm 0,8$  nm, e nanotubos de carbono multicamada (MWCNT) como camada ativa, e contatos interdigitados de ENIG como eletrodos. O substrato utilizado é de resina epóxi reforçada (FR-4). As caracterizações elétricas foram realizadas por medidas de impedância elétrica, permitindo avaliar a sensibilidade e o comportamento do sensor à umidade e a diferentes álcoois (metanol, etanol e isopropanol). O dispositivo mostrou uma sensibilidade de 0,05/%UR a 15 kHz, com tempos de resposta e recuperação de 146 s e 5 s, respectivamente, entre 5% e 85% de umidade relativa, além de um limite de detecção de 13%UR. Em relação aos álcoois, o sensor apresentou respostas para etanol e isopropanol, com sensibilidades de  $2,9 \times 10^{-3}$  ppmv<sup>-1</sup> a 5,5 kHz e  $8,5 \times 10^{-3}$  ppmv<sup>-1</sup> a 10,5 kHz, respectivamente, em umidade relativa de 80%.

Palavras-chave: Sensor de gases. Dióxido de titânio. Pontos quânticos. Nanotubos de carbono. Umidade relativa. Compostos orgânicos voláteis.

## ABSTRACT

The need for the identification and quantification of pollutant gases, such as alcohols emitted during fuel combustion, has been a challenge over the decades. According to presented studies, ethanol has been one of the most emitted organic compounds into the atmosphere in recent years, accounting for 24% of total emissions. As a measure to address this issue, this study presents a resistive chemical sensor for detecting humidity and alcohol vapors operating at room temperature. The device consists of a composite of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) quantum dots in the anatase phase, with spherical morphology and an average diameter of 3.98 nm, and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as the active layer, with ENIG-interdigitated contacts as electrodes. The substrate used is reinforced epoxy resin (FR-4). Electrical characterizations were performed through electrical impedance measurements, allowing the evaluation of the sensor's sensitivity and response to humidity and different alcohols (methanol, ethanol, and isopropanol). The device demonstrated a sensitivity of 0.05/%RH at 15 kHz, with response and recovery times of 146 s and 5 s, respectively, between 5% and 85% relative humidity, as well as a detection limit of 13%RH. Regarding alcohols, the sensor showed responses for ethanol and isopropanol, with sensitivities of  $2.9 \times 10^{-3}$ , ppmv<sup>-1</sup> at 5.5 kHz and  $8.5 \times 10^{-3}$ , ppmv<sup>-1</sup> at 10.5 kHz, respectively, at 80% relative humidity.

Key-words: Gas sensor. Titanium dioxide. Quantum dots. Carbon nanotubes. Relative humidity. Volatile organic compounds.

# Lista de Figuras

1.1	Percentuais de emissão de compostos orgânicos voláteis produzidos na cidade de São Paulo nos anos de 2011/2012, segundo o Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ, avaliando as emissões, medidas em partes por bilhão em volume (ppbv), em estações do ano. Fonte: Alvim (2020).	14
2.1	Exemplo esquemático de funcionamento de um dispositivo sensor composto de camada interativa (receptor) em interação com gás alvo, resultando na alteração das propriedades elétricas do material (transdutor). Figura elaborada pelo autor.	19
2.2	Imagem ilustrativa da estrutura cristalina anatase. Figura produzida pelo autor através do software CrystalMaker.	20
2.3	Exemplo de estruturação de oxidação da superfície formado nas nanopartículas depositadas sobre eletrodos interdigitados de sensor resistivo. Figura do autor.	25
2.4	Modelo estrutural e de bandas do caminho de percolação eletrônica através de nanopartículas com região de depleção controlada por gases oxidantes e redutores. Figura adaptada de Mirzaei <i>et al.</i> (2016) [55].	27
2.5	Modelo esquemático do efeito do tamanho dos grãos de nanopartículas em sua condutividade. Figura adaptada de Mirzaei <i>et al.</i> (2016) [55].	28
2.6	Modelo ilustrativo do mecanismo de condução Grotthuss em sensores de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) expostos a ambientes úmidos. A imagem demonstra três camadas distintas: (1) a camada de quimissorção, onde moléculas de água adsorvidas formam grupos hidroxilas fortemente ligados à superfície, (2) a camada de fisissorção, na qual moléculas de água adicionais se adsorvem de maneira menos intensa sobre a camada quimicamente ligada, formando um filme de água que permite maior mobilidade, e (3) a camada de salto iônico, onde ocorre o transporte de prótons através de ligações de hidrogênio entre moléculas de água adjacentes, promovendo a condução de prótons conforme o modelo de Grotthuss [66].	30
2.7	Experimento de impedância elétrica de potencial de entrada em frequência fixa e resposta de corrente elétrica.	33
2.8	exemplos de circuitos elétricos básicos e suas respectivas representações no plano complexo e gráficos tridimensionais de impedância (em $\Omega$ ) e espectro de frequências para circuitos simulados através do Software ZView.	35
2.9	Curva de calibração de resposta $R$ em função de concentração $[C]$ de gás alvo em aproximação linear de pontos experimentais com sensibilidade definida.	38

2.10	Curvas de resposta em função do tempo para diferentes concentrações de gás alvo - $[C_0]$ representando a resposta ao ambiente de referência, $[C_1]$ e $[C_2]$ diferentes concentrações de gás alvo - apresentando regimes dinâmicos com tempos de resposta e recuperação, bem como linhas de respostas médias de referência $R_{[C_0]}$ (base, em azul), das diferentes concentrações $R_{[C_1]}$ e $R_{[C_2]}$ (em roxo) e linhas de respostas de limites de detecção e quantificação $R_{LD}$ e $R_{LQ}$ (em azul). Curva de sensibilidade (dada pelas respostas médias de regiões de saturação em função das concentrações - representada pela linha verde) e limite de detecção e quantificação (LD e LQ - pontos de interseção entre curva de sensibilidade e linhas $R_{LD}$ e $R_{LQ}$ ).	39
2.11	exemplo de distribuição estatística de ruído presente em sinal de resposta em função do tempo.	40
3.1	Representação esquemática do processo de síntese de nanoestruturas de dióxido de titânio. Fonte: Cárdenas, <i>et al.</i> 2021.	42
3.2	Exemplos de substrato composto de eletrodos utilizado. Imagens produzidas pelo autor.	46
4.1	Esquema do sistema de medidas consistido de: gerador de nitrogênio (A); filtro secador de nitrogênio (B); regulador de pressão (C); fluxômetros (D); válvulas solenoides (E); borbulhadores (F); misturador de gases (G); caixa de medidas (H); bloqueador de fluxo (borbulhador) (I); medidor LCR 4842A (J) e computador com Software LabVIEW (K).	50
4.2	Interface do programa utilizado para medição de espectroscopia de impedância. A interface permite a configuração de parâmetros experimentais, incluindo a pasta de salvamento dos dados, dispositivos externos conectados, número de sensores a serem medidos, número de ciclos de medida, solvente utilizado, pressão inicial e fluxos de gases empregados. Também é possível definir parâmetros elétricos da medida. Durante a execução, o programa exibe gráficos em tempo real da umidade relativa dentro da câmara, temperatura ambiente e concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs). Além disso, são gerados gráficos de Bode, representando as partes real e imaginária da impedância em função da frequência de operação, bem como diagramas de Nyquist para análise da resposta elétrica dos sensores.	52
4.3	Interface do programa utilizado para medição de impedância sob frequência fixa no tempo. A interface permite a configuração de parâmetros experimentais, incluindo a pasta de salvamento dos dados, dispositivos externos conectados, número de ciclos de medida, solvente utilizado, pressão inicial e fluxos de gases empregados, tempos de inserção e limpeza da câmara. Também é possível definir parâmetros elétricos da medida. Durante a execução, o programa exibe gráficos em tempo real da umidade relativa dentro da câmara, temperatura ambiente e concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs). Além disso, são gerados gráficos representando as partes real e imaginária da impedância em função do tempo.	52

5.1	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de superfície de amostra de TiO <sub>2</sub> sobre substrato de vidro com ampliação de a) 200 mil, b) 300 mil e c) 500 mil vezes.	54
5.2	Imagens de mapeamento em área de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para amostra de TiO <sub>2</sub> sobre a) substrato de vidro e b) em substrato de FR-4 e ENIG.	54
5.3	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfície de amostra de compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT sobre substrato de silício com ampliação de a) 1,5 mil, b) 10 mil e c) 25 mil e d) 70 mil vezes.	56
5.4	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfície de amostra de compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT sobre substrato de FR-4 entre eletrodos interdigitados de ENIG com ampliação de a) 1,5 mil, b) 10 mil, d) 70 mil e e) 100 mil vezes.	57
5.5	Imagens de mapeamento em área de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para amostra de compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT em TiO <sub>2</sub> /MWCNT a) depositado em substrato de silício e b) em substrato de FR-4 com eletrodo interdigitado ENIG.	57
5.6	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de grupo de partículas com ampliação de a) 40 mil, b) 100 mil e c) 150 mil vezes em escala de 20 nm contando com distribuição percentual de contagem de diâmetros de partículas.	58
5.7	Gráfico de difração de raios X (DRX) mostrando contagem (em unidade arbitrária) em função do ângulo de varredura $2\theta$ para a amostra de pontos quânticos de TiO <sub>2</sub> sintetizadas. Os picos característicos da fase anatase (em vermelho) do TiO <sub>2</sub> são indicados para comparação, confirmando a presença da fase anatase na amostra sintetizada.	59
6.1	Respostas do sensor de pontos quânticos de TiO <sub>2</sub> puro para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 10% UR.	61
6.2	Respostas do sensor baseado em compósito de pontos quânticos de TiO <sub>2</sub> e nanotubos de carbono multicamada (A-MWCNT) em proporção de volume 1:1 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 10% UR.	62
6.3	Gráficos de sensibilidade obtidos a partir de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) comparando o desempenho de dois sensores: um composto por pontos quânticos de TiO <sub>2</sub> puro e outro por um compósito de TiO <sub>2</sub> com nanotubos de carbono multicamadas (proporção 1:1 de volume).	62

6.4	Resposta do sensor baseado em compósito de proporção 1:2 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 7% UR.	63
6.5	Resposta do sensor baseado em compósito de proporção 1:3 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 8% UR.	64
6.6	Gráficos de sensibilidade em função de frequência de operação obtidos o desempenho de diferentes proporções de compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT.	64
6.7	Esquema do circuito equivalente. A resistência em amarelo representa o sistema de medida e contatos elétricos; o CPE com resistência em vermelho refere-se ao compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT, representando condução e polarização; o CPE com resistência em verde indica a camada de condução de moléculas de água adsorvidas, refletindo a interação com a umidade.	65
6.8	Gráficos comparativos da análise de circuitos equivalentes para a resposta do sensor à umidade relativa. Na figura a) gráfico de Nyquist comparando os dados experimentais (pontos) com as curvas ajustadas do circuito equivalente (linhas), demonstrando a boa concordância entre os valores teóricos e experimentais. Na figura à direita, gráfico de barras mostrando os valores dos principais componentes do circuito equivalente, incluindo resistências e elementos de fase constante, permitindo uma visualização clara da contribuição de cada parâmetro para a modelagem do comportamento eletroquímico do sensor.	66
6.9	Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 1 composto da matriz TiO <sub>2</sub> /MWCNT na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 100 Hz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.	68

6.10 Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 1 composto da matriz TiO <sub>2</sub> /MWCNT na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 15 kHz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.	69
6.11 Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 2 composto da matriz TiO <sub>2</sub> /MWCNT na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 100 Hz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.	70
6.12 Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 2 composto da matriz TiO <sub>2</sub> /MWCNT na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 15 kHz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.	71
6.13 Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 12% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	74

6.14	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 49% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	75
6.15	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 80% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	76
6.16	Gráficos de sensibilidade a vapor de etanol em função da frequência para três níveis de umidade: 12%, 49% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.	77
6.17	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 8%.	78
6.18	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 45%.	78
6.19	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 80%.	79
6.20	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 14% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	80
6.21	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 47% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	81

6.22	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 80% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	82
6.23	Gráficos de sensibilidade a vapor de isopropanol em função da frequência para três níveis de umidade: 14%, 47% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.	83
6.24	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 9%.	84
6.25	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 49%.	85
6.26	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 75%.	85
6.27	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 14% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	86
6.28	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 51% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	87
6.29	Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 79% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.	88

6.30	Gráficos de sensibilidade a vapor de metanol em função da frequência para três níveis de umidade: 14%, 47% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.	89
6.31	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 9%.	89
6.32	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 44%.	89
6.33	Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 83%.	90
6.34	Gráficos de sensibilidade em 500 Hz para as componentes imaginária (símbolos fechados) e real (símbolos cheios) em função da umidade relativa para os vapores de etanol (laranja), isopropanol (verde) e metanol (roxo). Observa-se a variação das respostas dos dispositivos sensor para cada tipo de álcool em diferentes níveis de umidade, com destaque para as diferenças de magnitude e comportamento entre as sensibilidades real e imaginária.	91

# Lista de Tabelas

1.1	Níveis de qualidade de ar em ambientes interiores para Compostos Orgânicos Voláteis Totais. Fonte: OMS, Guia de Qualidade do Ar Global (2021).	14
2.1	Exemplos de dispositivos sensores para umidade e vapores de álcoois identificados na literatura, apresentando uma diversidade de materiais e padrões de operação. Os dispositivos estão organizados por propriedades, com destaque para as seguintes abreviaturas: TO: Temperatura de Operação; $T_{resp/rec}$ : Tempos de Resposta e Recuperação; NI: Não Informado; TA: Temperatura Ambiente; R: Resistividade; C: Corrente; Impedância; NP: Nanopartículas; NR: Nanorods; NS: Nanosheets; FF: Filme Fino; F: Filme; C: Cluster; QD: Quantum Dots; NH: Nanoheteroestruturas; NF: Nanoflowers; NW: Nanowires. Essas categorias e abreviações permitem a comparação eficiente entre dispositivos de diferentes composições, formatos e parâmetros operacionais.	22
5.1	Análise EDS das amostras de $TiO_2$ depositados em diferentes substratos.	55
5.2	Análise EDS das amostras de compósito depositados em diferentes substratos.	58
6.1	Propriedades de sensores com diferentes materiais em comparação com os resultados apresentados neste estudo. A: $s = \Delta Z / \Delta RH$ .	72
A.1	Constantes de Antoine para os solventes utilizados [95,105-107].	97

# Sumário

<b>1 Introdução .....</b>	<b>13</b>
1.1 Sensores e Compostos Orgânicos Voláteis .....	13
1.2 Justificativa e Motivação .....	15
1.3 Objetivos .....	16
<b>2 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>18</b>
2.1 Definição de Sensores .....	18
2.2 Tipos de Sensores de Gases .....	18
2.2.1 Sensores Ópticos .....	18
2.2.2 Sensores Eletroquímicos .....	19
2.2.3 Sensores Químicos Resistivos .....	20
2.3 Fenômenos de Adsorção .....	24
2.3.1 Adsorção de Espécies de Oxigênio .....	25
2.3.2 Adsorção de Umidade em Superfícies de Óxidos Metálicos .....	29
2.3.3 Mecanismos de Sensitividade para Álcoois .....	30
2.4 Parâmetros de Análise .....	32
2.4.1 Caracterização por Medidas Elétricas .....	32
2.4.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) .....	33
2.4.3 Circuitos Equivalentes Básicos .....	34
2.4.4 Curva de Calibração: Respostas e Sensitividade .....	37
2.4.5 Medidas Estáticas .....	38
2.4.6 Medidas Dinâmicas .....	38
2.4.7 Razão Sinal-Ruído (RSR) .....	38
2.4.8 Limites de Detecção e Quantificação .....	40
2.4.9 Tempos de Resposta e Recuperação .....	40
<b>3 Metodologia .....</b>	<b>42</b>
3.1 Materiais .....	42
3.1.1 Síntese de Pontos Quânticos de TiO <sub>2</sub> .....	42
3.1.2 Síntese de Nanotubos de Carbono Multicamadas Recozidos Dopados com	

Nitrogênio (MWCNT) .....	43
3.1.3 Preparo de Compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT .....	43
3.2 Caracterizações Morfológicas, Estruturais e Elementares .....	44
3.2.1 Microscopias Eletrônicas .....	44
3.2.2 Caracterização de Amostras por Difração de Raios X .....	45
3.2.3 Dispositivos e Equipamentos .....	46
3.3 Metodologia Experimental .....	47
3.3.1 Procedimentos de Limpeza .....	47
3.3.2 Preparo de Dispositivos .....	47
<b>4 Instrumentação para Controle de Atmosfera na Câmara de Medidas .....</b>	<b>48</b>
4.1 Motivação para a Construção de um Novo Sistema de Medidas .....	48
4.2 Componentes do Sistema .....	49
4.3 Modelagem do Fluxo de Solventes .....	49
4.4 Automação e Monitoramento .....	51
4.5 Processo de Realização de Medidas .....	51
<b>5 Caracterizações Morfológicas, Elementares e Estruturais .....</b>	<b>53</b>
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
5.1.1 Pontos Quânticos de TiO <sub>2</sub> .....	53
5.1.2 Compósito TiO <sub>2</sub> /MWCNT .....	55
5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	58
5.3 Difração de Raios X .....	59
<b>6 Caracterizações Elétricas de Sensores .....</b>	<b>60</b>
6.1 Resultados para Umidade .....	60
6.1.1 Resposta à Umidade: TiO <sub>2</sub> Puro vs. Misturas com MWCNT .....	60
6.1.2 Análise de Circuitos Equivalentes .....	65
6.1.3 Resposta Temporal do Sensor de Proporção 1:2 .....	67
6.1.4 Conclusão Parcial para Resposta a Umidade .....	71
6.2 Resultados para Álcoois sob Diferentes Níveis de Umidade .....	72
6.2.1 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Etanol sob Diferentes Níveis de Umidade .....	73

6.2.2 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Isopropanol sob Diferentes Níveis de Umidade .....	81
6.2.3 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Metanol sob Diferentes Níveis de Umidade .....	85
6.2.4 Comparação de Sensitividades para Álcoois em 500 Hz .....	90
6.2.4 Conclusão Parcial sobre Respostas aos Álcoois .....	91
<b>7 Conclusões Gerais .....</b>	<b>93</b>
<b>Apêndice A Constantes de Antoine .....</b>	<b>97</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>98</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Sensores e Compostos Orgânicos Voláteis

As atividades humanas têm desempenhado um papel significativo no agravamento das condições climáticas e ambientais, resultando em sérias preocupações relacionadas ao desenvolvimento sustentável e à saúde populacional. As principais causas desses fenômenos climáticos e impactos na saúde pública estão relacionadas às ações que liberam na atmosfera compostos químicos voláteis, como óxidos de carbono (CO e CO<sub>2</sub>), de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e de enxofre (SO<sub>x</sub>), materiais particulados (MP) e compostos orgânicos voláteis (COV). Esses elementos químicos têm um efeito considerável na biosfera, intensificando fenômenos químicos e climáticos preocupantes, como a poluição fotoquímica (poluição do ar causada por reações fotoquímicas), o aumento do efeito estufa e eventos climáticos e meteorológicos extremos [1].

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), em seu Guia de Qualidade do Ar Global, as fontes dessas emissões são diversas e incluem indústrias metalúrgicas, químicas, complexos petroquímicos, setores agropecuários e de transporte. No entanto, mesmo que complexos industriais sejam os grandes emissores, microambientes urbanos, como moradias, ambientes de transporte, ruas, ambientes de trabalho e entretenimento também podem ser fontes de exposição a esses poluentes. Portanto, é essencial não apenas identificar a origem dessas emissões, mas também identificar os componentes e quantificá-los, a fim de obter indicações de controle e prevenção da poluição causada por tais agentes [2].

Este trabalho tem como foco os álcoois, pertencentes ao grupo de COV, um amplo conjunto de componentes orgânicos com pontos de ebulição abaixo de 0°C até aproximadamente 400°C. A exposição aos vapores de COV pode causar uma variedade de efeitos na saúde, incluindo irritação nos olhos, nariz e garganta; dores de cabeça e perda de coordenação; náuseas; danos ao fígado, rins e sistema nervoso central. Além disso, os COV podem contribuir para a formação de ozônio troposférico (um gás incolor e altamente irritante aos seres vivos que se forma logo acima da superfície da Terra) quando reagem com os óxidos de nitrogênio presentes no ar. A tabela [1.1] apresenta a classificação dos níveis de concentração de poluentes no ar e as recomendações segundo a OMS [2,3]:

De acordo com o estudo apresentado por Alvim et al. apenas na cidade de São Paulo, nos anos de 2011 e 2012, as emissões de COV alcançaram níveis considerados preocupantes de acordo com a OMS [4]. O gráfico exibido na Figura [1.1] indica os níveis de emissão de alguns COV de interesse para o estudo e as quantidades produzidas, conforme descrito no estudo publicado.

Nível	Recomendação	COVT ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Fora de qualidade	Altamente agravado (inaceitável)	> 3,000
4	Intensamente agravado (exposição temporária)	1,000 - 3,000
3	Levemente agravado (inofensivo)	500 - 1,000
2	Médio (inofensivo)	250 - 500
1	Valor indicado	< 250

Tabela 1.1: Níveis de qualidade de ar em ambientes interiores para Compostos Orgânicos Voláteis Totais. Fonte: OMS, Guia de Qualidade do Ar Global (2021).

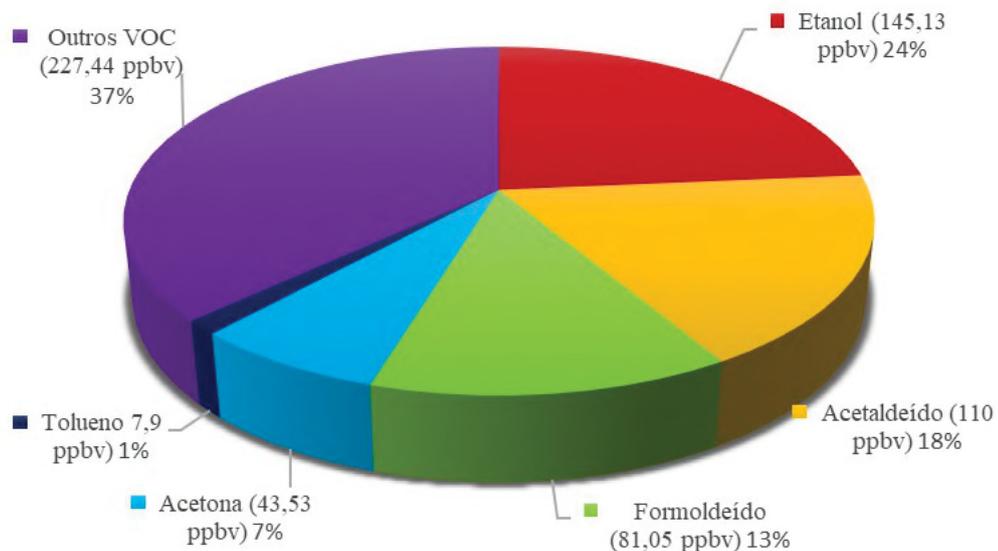


Figura 1.1: Percentuais de emissão de compostos orgânicos voláteis produzidos na cidade de São Paulo nos anos de 2011/2012, segundo o Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ, avaliando as emissões, medidas em partes por bilhão em volume (ppbv), em estações do ano. Fonte: Alvim (2020).

Observa-se da tabela [1.1](#) a quantidade expressiva de emissão de etanol (145,13 partes por bilhão em volume), sendo colocado como o composto de maior emissão individual. Essa concentração, em condições normais de temperatura e pressão, equivale a aproximadamente  $273 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), tal nível é classificado como uma qualidade de ar média em relação ao etanol. Neste contexto, a detecção de álcoois através de sensores químicos resistivos, dispositivos que reagem com espécies químicas gasosas e produzem resposta através de um sinal elétrico, emerge como necessidade indispensável e transformadora no mundo tecnologicamente avançado em que vivemos. Estes dispositivos possibilitam a detecção e a quantificação precisa de uma vasta gama de compostos químicos e desempenham um papel fundamental em diversas áreas, como monitoramento ambiental, diagnósticos de saúde e segurança industrial. Além disso, são essenciais para o controle de ambientes em que são produzidos componentes eletrônicos sensíveis, para a manutenção da qualidade do ar em hospitais, para o setor aeroespacial e para o monitoramento de limites permitidos de gases tóxicos em indústrias.

Em linhas gerais, o uso destes dispositivos sensores torna-se imprescindível para o avanço de um futuro mais sustentável e seguro. Portanto, sensores de gases confiáveis e baratos têm se

tornado uma aplicação importante dentro deste campo.

Entre os diferentes sensores de gases, os sensores químicos resistivos de óxidos metálicos proporcionam uma excelente capacidade de detecção diante de uma ampla gama de gases-alvo por meio de materiais de fabricação de baixo custo. Os avanços tecnológicos recentes possibilitaram a criação de sensores com diferentes propósitos, fabricados a partir de uma variedade de materiais. Para que esses sensores sejam eficientes, alguns requisitos gerais são essenciais: sensibilidade, tempo de resposta, seletividade e estabilidade. Além disso, para aplicação em larga escala, é fundamental que o custo dos materiais seja acessível e que a fabricação seja simples.

Neste contexto, a nanotecnologia tem desempenhado um papel essencial, possibilitando o desenvolvimento de novos nanomateriais especialmente projetados para aplicação em sensores. Estes materiais apresentam propriedades inerentes únicas, como tamanho de ordem nanométrica possibilitando alta relação área de superfície-volume, o que resulta em aumento de sensibilidade dos sensores em comparação com os materiais tradicionais [5,6].

Como uma possível solução para os desafios apresentados na área, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), sendo um semicondutor promissor, tem atraído grande atenção desde sua primeira aparição em 1972 por Fujishima e Honda após ser utilizado na divisão fotocatalítica da água como eletrodo sob luz ultravioleta (UV), abrindo caminho para diversas aplicações ao longo das últimas décadas, incluindo dispositivos fotovoltaicos, fotocátalise e sensores nas mais diversas arquiteturas e estruturas. Além das vantagens inerentes dos nanomateriais, o  $\text{TiO}_2$  em sua forma nanoestruturada possui outras características valiosas, como a possibilidade de produção resistente à degradação, viabilidade de produção nanoestruturada em larga escala e alta viabilidade econômica [7].

A disponibilidade de uma ampla gama de nanoestruturas permite que esses materiais alcancem as mais variadas aplicações e apresentem propriedades químicas, físicas e estruturais únicas. Um ponto a ser destacado é a facilidade de preparo dos nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  em larga escala e em condições simples, tornando a fabricação de baixo custo uma realidade. Essa combinação de características tem despertado interesse em estudos sobre as estruturas de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  e suas aplicações como camadas ativas de sensores. Nos dias atuais, inúmeros nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  com composições e estruturas inovadoras têm sido aplicados em diversos tipos de sensores. Dependendo do alvo de detecção ou do princípio de medição, esses sensores podem ser classificados como sensores de gás, sensores ópticos, sensores elétricos, sensores ambientais, biossensores, entre outros. Essas evoluções na utilização de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  prometem avanços significativos na área de sensores, proporcionando soluções cada vez mais eficientes e versáteis para uma ampla gama de aplicações tecnológicas e científicas [8-10].

## 1.2 Justificativa e Motivação

A crescente preocupação com a qualidade do ar e seus impactos na saúde humana e no meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de detecção cada vez mais precisas e sensíveis para monitorar e identificar condições ambientes (umidade e COV, por exemplo). Neste contexto, a pesquisa de sensores baseados em nanoestruturas de óxido de titânio para a detecção de COV e umidade é altamente relevante pois as nanoestruturas de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) possuem propriedades vantajosas, como estabilidade química, poucos indícios de

toxicidade relatados na literatura e facilidade de síntese em escala nanométrica, o que os torna candidatos promissores para aplicações em dispositivos de sensoriamento. Dentre os principais pontos que corroboram a relevância dessa pesquisa, destacam-se:

- I - Sensitividade: As nanoestruturas de óxido de titânio apresentam resposta à presença de COV, segundo a literatura, mesmo em baixas concentrações (ordem de partes por bilhão), sendo promissora a capacidade de detecção precoce e precisa desses poluentes em diferentes ambientes [11]. Adicionalmente, a utilização dessas nanoestruturas para produção de compósitos pode viabilizar a criação de sensores seletivos, capazes de identificar COV específicos, contribuindo para uma análise mais detalhada e abrangente da qualidade do ar;
- II - Justificativa Econômica e Viabilidade de Produção: A síntese dos dispositivos baseados no processo descrito por Cardenas e Serbena destaca-se pelo baixo custo e elevado rendimento, tornando-os viáveis economicamente para produção em larga escala [12]. Com um custo total de R\$ 1.500 para os solventes e R\$ 0,25 por substrato de FR-4 com eletrodos de ENIG, o processo permite a produção de 20 litros de dispersão, suficiente para fabricar até 20 milhões de dispositivos com custo estimado de R\$0,25 por dispositivo. O uso de  $\text{TiO}_2$ , um material de baixo custo e ampla disponibilidade, reforça a acessibilidade e a possibilidade de disseminação da tecnologia, especialmente em regiões com recursos financeiros limitados. Esses fatores justificam a relevância e a sustentabilidade da pesquisa para aplicações em diferentes contextos industriais e ambientais.
- III - Estudos sobre caracterização de sensores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , para a detecção de vapores de COV a temperatura ambiente, ainda são pouco conhecidos devido as recentes descobertas sobre este tipo de material e, portanto, o presente trabalho fornece um senso inovador, mesmo em âmbito de sensores de óxidos metálicos, os quais não operam usualmente sob estas condições.

Em suma, a pesquisa de sensores de nanopartículas de óxido de titânio para a detecção de compostos orgânicos voláteis é de extrema importância, visto que impulsiona avanços científicos e tecnológicos, com potencial para contribuir significativamente para a saúde pública, a preservação do meio ambiente e para o avanço científico-tecnológico. Em um cenário de crescente preocupação com a poluição atmosférica, investir nessa área de pesquisa é fundamental para promover um ambiente mais saudável e sustentável para as gerações atuais e futuras.

### 1.3 Objetivos

O objetivo principal deste projeto é construir sensores químicos resistivos que possam produzir uma resposta elétrica a diferentes vapores de álcoois e umidade relativa em temperatura ambiente utilizando pontos quânticos de óxido de titânio como camada ativa. Como objetivos específicos, podem ser citados:

- I - Determinar as condições de preparo da dispersão de nanoestruturas e compósitos, concentração de nanoestruturas e condições de mistura com a melhor resposta de detecção e estado da arte do sensor;

- II - Projetar um arranjo experimental para o controle preciso das variáveis em estudo, como temperatura, umidade relativa e concentração de analito;
- III - Caracterizar os dispositivos para diferentes álcoois (etanol, isopropanol, metanol) por meio de: frequência de operação, sensibilidade, limites de detecção, bem como tempos de resposta e recuperação para cada analito;
- IV - Propor mecanismos de sensibilidade que possam explicar os resultados obtidos;
- V - Obter circuitos equivalentes para modelagem de comportamento dos dispositivos através de análises de Espectroscopia de Impedância Elétrica.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão abordados conceitos fundamentais sobre sensores, suas diferentes classificações, mecanismos de interação, técnicas de caracterização elétrica e parâmetros quantitativos utilizados em sua análise. Inicialmente, apresenta-se uma revisão da literatura sobre as definições e características dos sensores, classificação, fenômenos de detecção, teorias envolvendo aspectos fundamentais e interações pertinentes, bem como técnicas de medição, caracterização e formas de análise. Desta maneira, o capítulo oferecerá uma abordagem ampla sobre sensores químicos resistivos e suas aplicações, com foco especial na detecção de umidade relativa e COV, aprofundando-se em aspectos teóricos e práticos para uma compreensão abrangente do tema.

### 2.1 Definição de Sensores

Os dispositivos conhecidos como "sensores" têm a função de receber estímulos e reagir a eles por meio da produção de um sinal elétrico mensurável ou pela alteração de um sinal elétrico que possa ser identificado e quantificado. Seu objetivo é responder a um tipo específico de sinal físico ou químico e convertê-lo em um sinal elétrico compatível com circuitos eletrônicos. A figura [2.1](#) representa o funcionamento de um sensor de gases generalizado.

É essencial destacar a distinção entre os termos "sensor" e "transdutor". Enquanto este último é responsável por converter um tipo específico de energia em outro, o sensor transforma energia de várias naturezas em energia elétrica [\[7, 11, 13-16\]](#).

### 2.2 Tipos de Sensores de Gases

#### 2.2.1 Sensores Ópticos

Os sensores ópticos de gases são dispositivos projetados para detectar a presença e quantificar a concentração de gases em ambientes específicos, operando com base na interação entre a luz e as moléculas dos gases-alvo, aproveitando fenômenos ópticos para realizar a detecção. Existem diferentes tipos de sensores ópticos de gases, porém muitos deles utilizam técnicas como espectroscopia de absorção, fluorescência ou dispersão de luz para identificar e medir a concentração dos gases em questão.

Na espectroscopia de absorção, por exemplo, a luz é emitida por uma fonte e passa através de uma câmara contendo o gás a ser analisado. Determinadas moléculas do gás absorvem

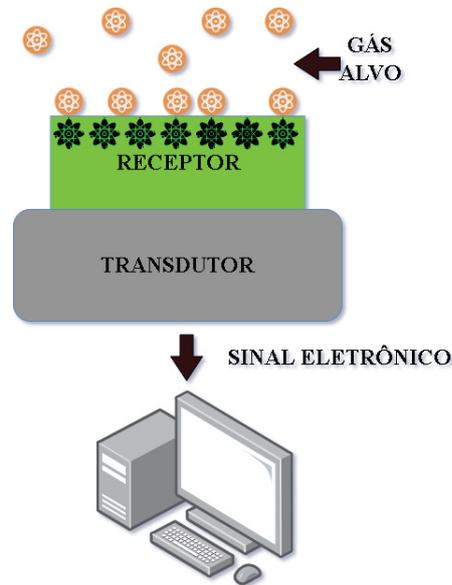


Figura 2.1: Exemplo esquemático de funcionamento de um dispositivo sensor composto de camada interativa (receptor) em interação com gás alvo, resultando na alteração das propriedades elétricas do material (transdutor). Figura elaborada pelo autor.

seletivamente determinadas frequências da luz, resultando em um espectro de absorção característico para cada gás. Ao analisar as mudanças no espectro de absorção, é possível identificar a presença e a quantidade do gás alvo. Por outro lado, na fluorescência, o sensor emite luz de uma determinada frequência, a qual é absorvida pelo gás alvo e reemitida em frequências características. A intensidade dessa luz fluorescente é proporcional à concentração do gás, permitindo a medição quantitativa [17,18].

Em suma, os sensores ópticos de gases aproveitam os princípios da óptica e da interação luz-matéria para detectar e quantificar a presença de gases em ambientes específicos, oferecendo uma abordagem sensível e precisa para monitoramento ambiental, industrial e de segurança. Contudo, dependem de diversos elementos complexos de operação, tornando-se custosos e laboriosos de produzir.

### 2.2.2 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos de gases (SEG) são dispositivos fundamentais para detectar uma ampla gama de substâncias e operam com base em reações químicas que produzem ou consomem íons e elétrons, resultando em alterações nas propriedades elétricas das amostras. Esses sensores são compostos por eletrodos de trabalho, referência e contra-eletródo, imersos em um eletrólito líquido. O eletrodo de trabalho, localizado dentro de uma membrana porosa, reage com o gás-alvo, gerando uma corrente elétrica proporcional à sua concentração. Enquanto isso, o eletrodo de referência mantém um potencial constante, garantindo a precisão das medições. Essa estrutura permite que os sensores detectem gases com sensibilidade e precisão, tornando-os essenciais em diversas áreas, devido à sua resposta rápida e baixo consumo de energia. Entretanto, possuem alta complexidade de produção e reprodução dos dispositivos e resultados [17,19]. Existem diferentes tipos de SEG, classificados como potenciométricos, voltamétricos e condutimétricos, cada um com mecanismos de operação distintos, mas compartilhando semelhanças na

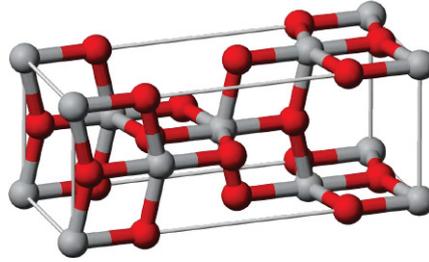


Figura 2.2: Imagem ilustrativa da estrutura cristalina anatase. Figura produzida pelo autor através do software CrystalMaker.

medição do sinal.

### 2.2.3 Sensores Químicos Resistivos

Sensores químicos resistivos são dispositivos utilizados para detectar e quantificar a presença de diferentes substâncias químicas em ambientes específicos. Eles operam com base em alterações nas propriedades elétricas de um material sensor quando exposto a certos gases ou vapores. Ou seja, dispositivos que têm a capacidade de detectar e/ou reagir a estímulos causados por diversas substâncias químicas, reações químicas ou interações físicas superficiais, convertendo-as a sinais elétricos.

Esses sensores são compostos por um material sensível que interage com o gás alvo, modificando suas propriedades elétricas. A estrutura básica de um sensor químico resistivo consiste em um substrato com eletrodos cobertos por material ativo, geralmente composto por materiais semicondutores ou polímeros condutores. Quando o gás alvo entra em contato com o material sensor, ocorrem reações superficiais que causam mudanças na resposta elétrica do dispositivo. Essas mudanças são então medidas e correlacionadas com a concentração do gás presente no ambiente. Este tipo de dispositivo apresenta fácil produção e reprodução, bem como menor custo de concepção entre os citados [16,18,20,21].

#### 2.2.3.1 Dióxido de Titânio: Estrutura, Propriedades e Aplicações em Sensores de Gases

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material altamente versátil, amplamente utilizado em diversas aplicações tecnológicas (como células solares, protetores solares UVA, pigmentos, sensores de gases, eletrodos e células fotocatalíticas) devido às suas propriedades físico-químicas. Trata-se de um óxido metálico de transição, quimicamente estável, insolúvel em água e com características semicondutoras predominantes do tipo  $n$ . Possui três fases cristalinas principais: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), das quais a anatase se destaca por apresentar maior eficiência fotocatalítica e maior densidade eletrônica (da ordem de  $1$  a  $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) e comumente maior condutividade, ideal para dispositivos optoeletrônicos. As bandas proibidas de energia para as fases anatase, rutilo e brookita são de aproximadamente  $3,2 \text{ eV}$ ,  $3,0 \text{ eV}$  e  $2,9 \text{ eV}$ , respectivamente [11].

A estrutura cristalina anatase, apresentada na figura 2.2 é caracterizada por sua configuração tetragonal, onde os átomos de titânio estão coordenados por seis átomos de oxigênio, formando octaedros distorcidos. Essa geometria, aliada a uma elevada densidade de vacâncias

de oxigênio e defeitos estruturais, aumenta a densidade de estados eletrônicos na superfície, favorecendo interações químicas e processos de adsorção. Além disso, a elevada área superficial específica das nanopartículas dessa fase, especialmente abaixo de 15 nm, intensifica as interações com moléculas adsorvidas, sendo particularmente relevante para aplicações em sensores de gases [9,11,12].

Sob irradiação de luz ultravioleta com energia próxima ao bandgap, o  $\text{TiO}_2$  em fase anatase gera pares elétron-buraco que podem participar de reações de oxidação-redução na interface sólido-gás. Esse mecanismo é central para a detecção de gases, onde gases redutores (como  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) interagem com o oxigênio superficial, liberando elétrons para a banda de condução, enquanto gases oxidantes (como  $\text{NO}_2$ ) capturam elétrons, resultando em variações na resistência elétrica do material. Essas propriedades são amplificadas em nanoestruturas devido à densidade de sítios ativos [9,11,15].

A modificação das propriedades do  $\text{TiO}_2$  pode ser realizada por meio de dopagem com metais de transição, funcionalização com óxidos metálicos ou materiais carbonosos, bem como pelo controle da morfologia e tamanho das partículas. Tais modificações não apenas ajustam a sensibilidade, mas também podem mitigar a baixa seletividade intrínseca do material. Heteroestruturas envolvendo  $\text{TiO}_2$  e outros semicondutores, como  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$ , têm sido exploradas para alterar a separação de cargas e ampliar a faixa espectral de resposta, inclusive sob luz visível [11,12,15]. A obtenção de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  em fase anatase é frequentemente realizada por métodos como Sol-Gel, precipitação química, síntese hidrotermal e deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD). O método Sol-Gel, por exemplo, permite controle preciso do tamanho das partículas e da fase cristalina ao ajustar parâmetros como temperatura de calcinação e pH do precursor. Já o método hidrotermal possibilita a formação de estruturas unidimensionais, como nanofios e nanotubos, com alta pureza e propriedades específicas [11,15].

A otimização desses métodos é essencial para ajustar as propriedades sensitivas das nanopartículas, como a densidade de vacâncias de oxigênio e a reatividade superficial. O controle do tamanho das partículas, particularmente na escala nanométrica, é crítico, aumentando a sensibilidade a analitos [11,12,15].

Sensores de gases baseados em  $\text{TiO}_2$  têm sido amplamente investigados para a detecção de gases tóxicos, inflamáveis e poluentes atmosféricos, como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Esses dispositivos operam pela variação da condutividade elétrica do  $\text{TiO}_2$  em resposta à adsorção de moléculas de gás. A elevada área superficial das nanopartículas de anatase maximiza a densidade de interações gás-sólido, enquanto a elevada mobilidade eletrônica na banda de condução permite respostas rápidas e detectáveis [11,15].

A funcionalização com metais nobres, como Pt e Pd, tem sido explorada para melhorar a seletividade dos sensores, reduzindo a energia de adsorção para gases-alvo específicos. Além disso, a operação sob luz UV, que ativa os processos fotocatalíticos na superfície do material, permite reduzir a temperatura de operação dos sensores, resultando em dispositivos de menor consumo energético e maior robustez [12].

A Tabela 2.1 apresenta uma análise comparativa entre sensores baseados em  $\text{TiO}_2$  e outras tecnologias disponíveis, incluindo dispositivos híbridos e sensores funcionais desenvolvidos no presente estudo, destacando suas vantagens operacionais e limitações.

Gás Alvo	Material	Síntese	Fase	TO (°C)	Medida	Sensitividade	Resposta	T <sub>resp/rec</sub>	Intervalo	Ref
Umidade Relativa	MWCNT	NI	-	TA	R	NI	55% a 90%UR	3/31 min	10%-90%	22
	TiO <sub>2</sub> NP/ ZnO NR	Sol-Gel	Anatase/Blend	TA	I	NI	NI	18/21 s	11%-95%	23
	ZnO NS	Fotolitografia	NI	TA	R	220%/ %UR	NI	600/3 s	12%-96%	24
	PEDOT/PSS	Comercial	-	NI	R	13%/ %UR	NI	0,63/ 2 s	0%-28,4%	25
	SnO <sub>2</sub> NS/GO	hidrotérmico	NI	TA	I	1604,89 pF/ %UR	NI	102/6s	11%-97%	26
	GO/MWCNT	NI	-	TA	C	33%/ %UR	NI	470/500 s	11%-95%	27
	ZnO/SnO <sub>2</sub>	Comercial	NI	TA	I	NI	10000% a 95%UR	8/35 s	11%-95%	28
	SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> FF	Magnetron Sputtering	Rutilo	NI	I	12,374 MΩ/ %RH	NI	19/181 s	10%-95%	29
	Etanol	TiO <sub>2</sub> C	Feixe Supersônico	NI	230	R	NI	NI	NI	100-2000 ppmv
TiO <sub>2</sub> NP		Evaporação a Laser	NI	350	R	NI	NI	NI/240 s	20-200 ppmv	31
TiO <sub>2</sub> QD		Sol-Gel	Anatase	TA	R	NI	11.640% a 1000 ppm e 40%UR	NI	NI	32
AgVO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> NH		Hidrotérmico	Anatase	200	R	0,41/ppmv a 30%UR	2200% a 100 ppmv	17/32 s	NI	33
Isopropanol		Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> F	Oxidação Hidrotérmica	Rutilo/Anatase	25 - 180	R	NI	18 ppmv	35s/NI	NI
	Nano - TiO <sub>2</sub> /HAp	Comercial	NI	55	R	NI	100 ppmv	NI/70 s	NI	35
	30 - TiO <sub>2</sub>	Hidrotérmico	Anatase	50	R	NI	11.800% a 50 ppmv e 50% UR	17/61 s	0,1 - 100 ppmv	36
	TiO <sub>2</sub> /ZnO	Hidrotérmico	Rutilo/hexagonal	350	R	NI	13440% a 5 ppmv	42/267 s	250 ppbv -5 ppmv	37
Metanol	TiO <sub>2</sub> NF	Hidrotérmico	Anatase	280	R	NI	7.449% para 500 ppmv	19/10 s	NI	38
	ISnS/TiO <sub>2</sub> NW	Hidrotérmico/SILAR	Anatase	92	R	NI	8.520% para 1 ppmv	0,55/0,65 s	NI	39

Tabela 2.1: Exemplos de dispositivos sensores para umidade e vapores de álcoois identificados na literatura, apresentando uma diversidade de materiais e padrões de operação. Os dispositivos estão organizados por propriedades, com destaque para as seguintes abreviaturas: TO: Temperatura de Operação; T<sub>resp/rec</sub>: Tempos de Resposta e Recuperação; NI: Não Informado; TA: Temperatura Ambiente; R: Resistividade; C: Corrente; Impedância; NP: Nanopartículas; NR: Nanorods; NS: Nanosheets; FF: Filme Fino; F: Filme; C: Cluster; QD: Quantum Dots; NH: Nanoheteroestruturas; NF: Nanoflowers; NW: Nanowires. Essas categorias e abreviações permitem a comparação eficiente entre dispositivos de diferentes composições, formatos e parâmetros operacionais.

### 2.2.3.2 Nanotubos de Carbono de Multicamadas

Os nanotubos de carbono multicamadas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) são estudados por suas propriedades mecânicas e elétricas. Estruturalmente, os MWCNT consistem em várias camadas concêntricas de grafeno, resultando em diâmetros externos de até dezenas de nanômetros. Essas estruturas possuem resistência mecânica (com valores de módulo de elasticidade na ordem de 1 TPa e resistência à tração que pode superar 100 GPa, valores significativamente superiores aos dos aços mais resistentes), estabilidade térmica (suportando temperaturas de até 2800 °C em ambiente inerte), condutividade elétrica (podendo alcançar valores de  $10^6$  S/m, comparáveis a condutores metálicos) e condutividade térmica superior (3000 W/m·K, excedendo materiais como o cobre).

Devido a essas características, os MWCNT encontram aplicação em diversas áreas, como materiais reforçados mecanicamente (por exemplo, em compósitos estruturais), dispositivos eletrônicos avançados (como transistores e sensores), sistemas de armazenamento de energia (em baterias e supercapacitores), e materiais para dissipação de calor em eletrônicos de alta potência. Além disso, são amplamente explorados em biomedicina, incluindo sistemas de entrega de medicamentos e dispositivos para diagnósticos.

A síntese de MWCNT pode ser feita por métodos como a deposição química de vapor (CVD), ablação a laser e descarga de arco elétrico, sendo o CVD o mais usado devido ao seu custo e controle sobre o processo. As propriedades elétricas e térmicas dos MWCNT variam conforme sua estrutura, possibilitando aplicações como condutores, semicondutores e em sistemas de dissipação térmica [40-42].

### 2.2.3.3 Nanocompósitos e Aplicações em Sensores de Gases

Os nanocompósitos são materiais compósitos que incorporam componentes na escala nanométrica (geralmente, por definição, menores que 100 nm), como nanopartículas, nanotubos ou nanofibras, em uma matriz contínua (polimérica, metálica ou cerâmica), visando aprimorar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e funcionais em relação aos compósitos convencionais e aos materiais individuais [43]. A elevada área interfacial proporcionada pelos nanomateriais resulta em interações que modificam substancialmente as características da matriz, gerando propriedades com funcionalidades otimizadas [44].

A fabricação de nanocompósitos requer uma dispersão homogênea dos nanomateriais na matriz para evitar aglomerações que possam comprometer suas propriedades. Métodos como a deposição em solução, mistura em estado sólido e técnicas assistidas por ultrassom são usados para otimizar essa distribuição e a interação entre a matriz e os reforços.

Em sensores de gases, os nanocompósitos são promissores devido à sua alta sensibilidade e seletividade. Nanomateriais como nanotubos de carbono e óxidos metálicos aumentam a área superficial e as interações químicas com moléculas de gás, provocando mudanças nas propriedades elétricas do sensor. Por exemplo, a adsorção de gases na superfície de um nanocompósito com nanotubos de carbono pode alterar a condutividade elétrica, permitindo a detecção de gases como CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub>. A funcionalização da superfície com metais ou óxidos metálicos altera a seletividade, promovendo interações preferenciais com certos gases [44].

Assim, os nanocompósitos oferecem uma plataforma versátil para sensores de gases, unindo sensibilidade elevada e propriedades ajustáveis, o que permite personalizar sensores para

detecção de gases específicos em diversas condições ambientais. A combinação de nanotubos de carbono e óxidos metálicos, por exemplo, mostra grande potencial no monitoramento ambiental e na segurança industrial [43].

## 2.3 Fenômenos de Adsorção

Desde o final da década de 1960, os sensores de gás de óxidos metálicos têm sido populares. São dispositivos simples e robustos, que apresentam desempenho adequado com suporte eletrônico relativamente básico. O processo principal de detecção é a mudança na concentração de espécies gasosas redutoras e oxidantes na superfície desses óxidos metálicos, causada por processos de adsorção e reação catalítica heterogênea destas espécies sobre a superfície do material. A condutividade elétrica possui dependência da composição atmosférica, condições de pressão e temperatura - que alteram as características cinéticas da interação - e temperatura do material sensor exposto ao gás de teste [5].

A adsorção é um processo de interação de superfície no qual átomos, íons ou moléculas de uma substância, denominada adsorbato, são retidos na superfície de outra substância sólida ou líquida, chamada de adsorvente. Este fenômeno ocorre devido à atração entre as moléculas do adsorbato e os sítios ativos na superfície do adsorvente, sendo sua intensidade proporcional à área superficial de sítios disponíveis. Existem dois principais tipos de adsorção [45]:

1. - **Adsorção Física ou Fisissorção:** neste tipo de adsorção, as moléculas do adsorbato são atraídas para a superfície do adsorvente por forças de Van der Waals, dipolo-dipolo e interações dipolo-induzido. A adsorção física é tipicamente reversível (espécies desorvem ao serem aquecidas), exotérmica (libera energia devido ao estado ser mais estável) e ocorre à temperatura ambiente. As moléculas do adsorbato não sofrem alterações químicas durante o processo de adsorção física.
2. - **Adsorção Química ou Quimissorção:** neste tipo de adsorção, ocorrem reações químicas entre as moléculas do adsorbato e os sítios ativos na superfície do adsorvente. Essa interação resulta na formação de novas ligações químicas entre as moléculas do adsorbato e os átomos ou grupos funcionais do adsorvente. A adsorção química é não reversível (o processo de desorção é ativado energeticamente) e mais intensa que os processos de fisissorção. Por exemplo, a adsorção química pode resultar na formação de sítios oxidados em metais.

Além desses tipos principais, a adsorção pode ser classificada em outras categorias, como [45]:

- I - **Adsorção Monomolecular e Multimolecular:** adsorção de apenas uma camada de moléculas de adsorbato formada na superfície do adsorvente (adsorção monomolecular) ou múltiplas camadas formadas (adsorção multimolecular).
- II - **Adsorção Específica e Não Específica:** a adsorção específica ocorre quando o adsorbato é seletivamente adsorvido em locais específicos na superfície do adsorvente, enquanto a adsorção não específica ocorre em uma variedade de locais na superfície.

III - **Adsorção Fase Líquida e Fase Gasosa:** dependendo do estado físico do adsorbato (líquido ou gasoso), a adsorção pode ser classificada como adsorção em fase líquida ou adsorção em fase gasosa.

### 2.3.1 Adsorção de Espécies de Oxigênio

A detecção primária em sensores baseados em óxidos metálicos ocorre por meio da variação na concentração de espécies de oxigênio na superfície. Quando um óxido metálico é exposto à atmosfera, as espécies de oxigênio são adsorvidas na superfície, gerando um potencial de superfície que restringe o fluxo de elétrons. Quando a superfície entra em contato com gases redutores, o potencial de superfície diminui e a condutividade elétrica pode aumentar de maneira mensurável [46,47].

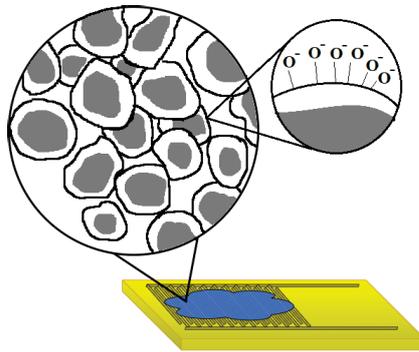


Figura 2.3: Exemplo de estruturação de oxidação da superfície formado nas nanopartículas depositadas sobre eletrodos interdigitados de sensor resistivo. Figura do autor.

Na construção da camada ativa, é comum utilizar semicondutores do tipo n, nos quais o transporte de cargas é realizado por elétrons. Ao analisar o material ativo composto por nanopartículas de óxidos metálicos, são observados os seguintes processos: inicialmente, as moléculas de oxigênio disponíveis são adsorvidas na superfície por meio de interações fracas de Van der Waals, sem transferência de carga ou modificações na superfície. Em seguida, ocorre a formação de ligações químicas entre o material e o adsorbato (ou partes deste, em caso de interação dissociativa). A ligação formada na superfície das nanopartículas pela adsorção de oxigênio é exemplificada na figura [2.3].

Diversas espécies de oxigênio do ar ambiente podem ser encontradas adsorvidas na superfície de partículas semicondutoras de óxidos metálicos, até mesmo em formas iônicas, como  $O_{2(ads)}$ ,  $O_{2(ads)}^-$ ,  $O_{(ads)}^-$  e  $O_{(ads)}^{2-}$ . No entanto, adsorção é um processo termicamente dependente e cada espécie de oxigênio requer uma temperatura diferente para ser estável na superfície dos grãos. As espécies de  $O_{(ads)}^{2-}$ , que requerem alta energia de dissociação e formação, são comumente predominantes em temperaturas acima de 400 °C, enquanto outras espécies são abundantes em temperaturas menores. Em particular, em temperaturas abaixo de 100 °C, o íon  $O_{2(ads)}^-$  e  $O_{2(ads)}$  são as espécies predominantes [48]. Assim, durante a reação exotérmica atrelada à oxidação, as espécies fisissorvidas passam a formar ligações, tornando-se aceitadoras de elétrons com energias ligeiramente menores que o nível de Fermi da estrutura sólida. Os elétrons necessários são extraídos da banda condutora do doador (cristais de óxidos metálicos), produzidos por defeitos intrínsecos na estrutura (elétrons aprisionados pelo adsorbato aceitador, por vacâncias de

oxigênio, na superfície), formando uma região esgotada de elétrons chamada zona de depleção. Portanto, a espessura da camada de carga espacial carregada positivamente é simultaneamente aumentada devido ao potencial negativo da superfície. As seguintes equações químicas definem as interações de adsorção entre espécies iônicas de oxigênio sobre tais superfícies [46, 49–52]:

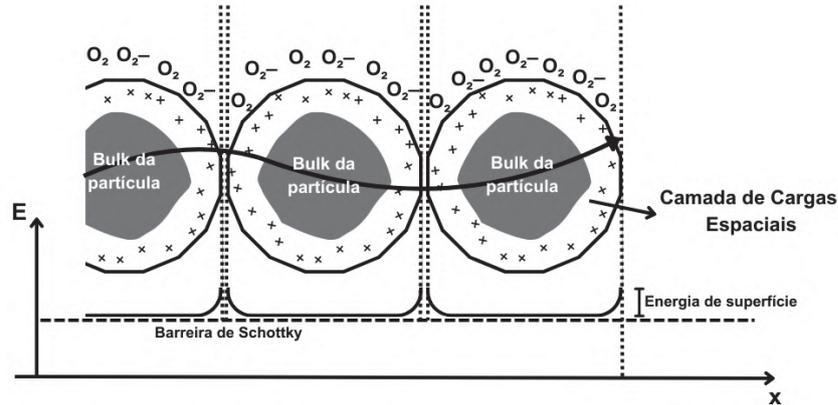


A figura 2.4 representa modelos estruturais e de bandas da representação de caminho de percolação de corrente elétrica entre partículas de óxidos metálicos em atmosferas oxidantes 2.4(a) e redutoras 2.4(b). [46, 47, 53, 54].

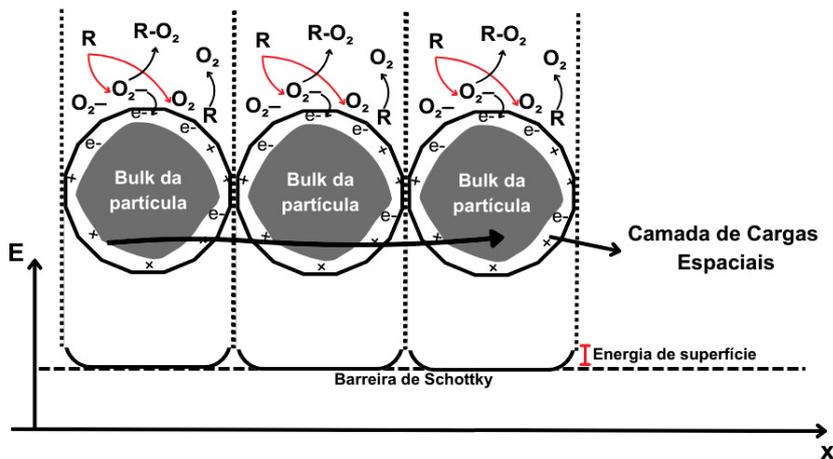
O mecanismo de detecção de gases redutores é essencialmente explicado pela teoria de curvatura de bandas de energia, pois quando as moléculas de  $\text{O}_2$  são adsorvidas na superfície dos óxidos metálicos, elas extraem elétrons da banda de condução, aprisionando cargas na superfície do grão na forma de íons, mecanismo representado pela figura 2.4(a). Do ponto de vista prático, é possível assumir que a delocalização de elétrons do interior dos grãos para sua superfície resulta na formação de buracos no interior e no acúmulo de cargas negativas na superfície. Isso leva à formação de uma região depleta de elétrons (camada de cargas espaciais) e, conseqüentemente, a uma curvatura da banda de energia. Entre os grãos, a união das duas regiões depletadas leva à formação de uma interface energética semelhante a uma barreira Schottky, cuja magnitude depende da condutividade do material [48, 55–58]. A reação das espécies de oxigênio adsorvidas com os COV pode modificar a intensidade da barreira através da redução ou oxidação da superfície representada na figura 2.4(b), resultando em uma variação da condutividade [57, 58]. A magnitude do nível de energia está diretamente relacionada ao número de moléculas reagindo com a superfície de óxido metálico. Portanto, a variação do parâmetro elétrico do sensor pode ser usada para monitorar a concentração das espécies de COV. A sensibilidade na alteração da barreira de energia, quando os óxidos metálicos interagem com as espécies do analito, é fortemente afetada pelo tamanho dos grãos. Em particular, quanto menor o tamanho das nanopartículas, mais drasticamente é aprimorada a sensibilidade do material. Para entender melhor este efeito, é possível pensar no material sensível como consistindo em partículas agregadas que estão em contato umas com as outras. Como discutido anteriormente, quando o oxigênio adsorve na superfície dos grãos, uma camada de carga espacial de largura apropriada é formada [55, 59].

Ao observar a junção entre partículas aglomeradas com superfície recoberta de sítios oxidados (figura 2.5), é possível observar a formação das barreiras de potencial ao longo do caminho de percolação eletrônica e suas modificações de acordo com o tamanho das partículas.

A comparação entre a largura da camada de cargas espaciais ( $\omega$ ) e a largura do grão formado pelas partículas leva a três possibilidades distintas: grãos muito maiores que a camada de cargas espaciais ( $L \gg 2\omega$ , 2.5(a)), grãos de tamanho próximo à camada de cargas espaciais ( $L \approx 2\omega$ , 2.5(b)) e grãos muito menores que a camada de cargas espaciais ( $L \ll 2\omega$ , 2.5(c))



(a) Modelo para camada de depleção saturada de espécies oxidantes a temperatura ambiente.



(b) Modelo para camada de depleção reduzida por espécies redutoras a temperatura ambiente.

Figura 2.4: Modelo estrutural e de bandas do caminho de percolação eletrônico através de nanopartículas com região de depleção controlada por gases oxidantes e redutores. Figura adaptada de Mirzaei *et al.* (2016) [55].

[5, 55, 60].

Avaliando o caso em que ( $L \gg \omega$ ), representado pela figura 2.5(a), a condutividade do material dependerá, em sua maioria, da mobilidade das cargas associadas a ele, principalmente no interior dos grãos. Nesta situação, pequenas variações nas barreiras de potencial, resultantes de fenômenos de superfície devido às interações com as moléculas do gás redutor em contato com as partículas, não afetam macroscopicamente a condutividade do material, sendo apenas observada uma diminuição da sensibilidade.

Quando o tamanho dos grãos se aproxima da largura da região de depleção ( $L \approx \omega$ ), conforme mostrado na figura 2.5(b), a condutividade do material passa a ser afetada pela região de depleção. Assim, pequenas variações na largura da camada de cargas espaciais devido às interações na superfície dos grãos passam a alterar a condutividade em seu interior.

Ademais, no caso de os grãos serem muito menores que a largura da região de cargas espaciais ( $L \ll \omega$ ), demonstrado na figura 2.5(c), estes podem ser considerados completamente agregados à região de cargas espaciais, devido ao fato de que os grãos, como um todo, são

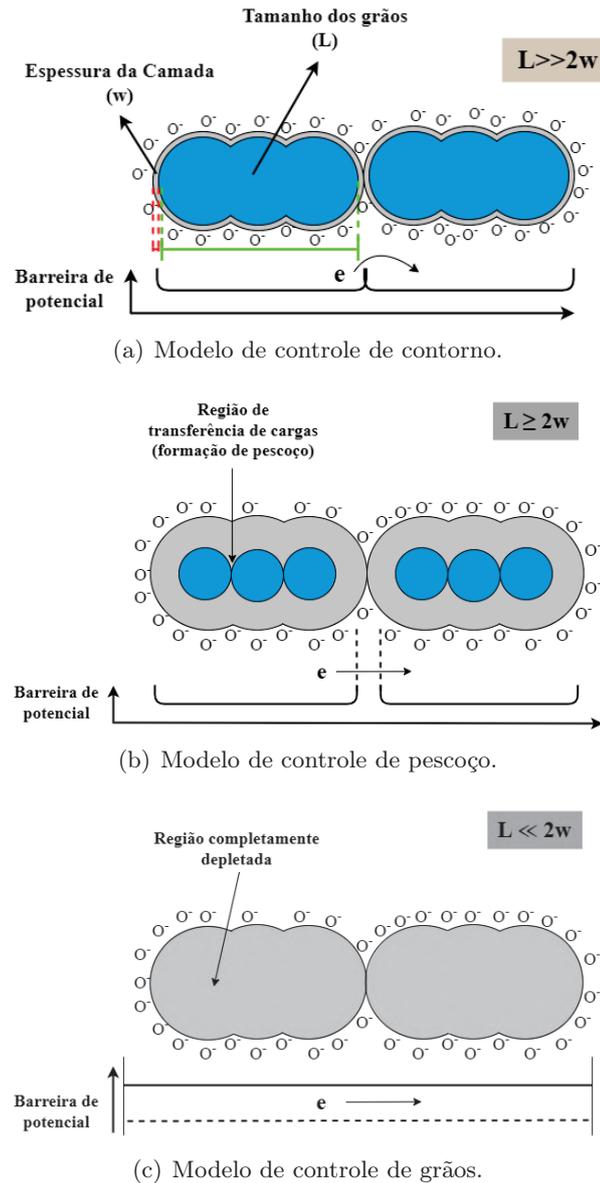


Figura 2.5: Modelo esquemático do efeito do tamanho dos grãos de nanopartículas em sua condutividade. Figura adaptada de Mirzaei *et al.* (2016) [55].

afetados pela região de depleção formada. Sendo assim, a condutividade do material é completamente afetada pelas cargas aprisionadas na superfície dos grãos, devido às espécies de oxigênio adsorvidas. Desta forma, mesmo pequenas quantidades de elétrons liberados, causados pelas interações superficiais, no volume do material, causam grandes mudanças na condutividade e, por consequência, alta sensibilidade.

É relevante destacar que diversos parâmetros podem influenciar a condutividade do material. Os óxidos metálicos são frequentemente influenciados por fatores externos, tais como os componentes químicos presentes, o estado da superfície e as microestruturas da camada ativa, além da temperatura e umidade do ambiente aos quais o material está exposto. A temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam a sensibilidade do material. A temperatura não só influencia o tipo de espécies de oxigênio adsorvidas, mas também modifica a cinética dos processos de adsorção/dessorção para o oxigênio e os COVs, tornando-os competitivos entre

si. Assim, a posição de máxima resposta do sensor geralmente se desloca com a variação da temperatura, devido à alteração na energia de ativação para a adsorção das espécies detectadas. Portanto, é comum analisar as variações dos parâmetros de sensoriamento quando expostos a um analito, em um ambiente de referência (como um ambiente inerte purgado com nitrogênio ou com umidade relativa e temperatura já conhecidas e invariáveis) [58,61].

### 2.3.2 Adsorção de Umidade em Superfícies de Óxidos Metálicos

A adsorção de vapor d'água em superfícies de óxidos metálicos semicondutores (MOS) é fundamental para a operação de sensores de umidade, pois afeta diretamente as propriedades elétricas do material por meio de processos de adsorção. Em óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$ , a superfície é rica em sítios de adsorção devido à presença de oxigênio superficial e vacâncias de oxigênio, que facilitam a interação com moléculas de água, como o descrito na seção anterior [43].

Umidade é definida como a quantidade de vapor d'água presente em uma atmosfera de ar ou de outros gases. Esse parâmetro é comumente expresso em termos de Umidade Relativa (UR), Partes por Milhão (ppm) em peso ou volume, e Ponto de Orvalho/Geada ( $D/F_{PT}$ ). A Umidade Absoluta (UA) representa a quantidade total de vapor d'água por unidade de volume, sendo expressa em gramas por metro cúbico ( $\text{g}/\text{m}^3$ ), conforme a seguinte relação:

$$UA = \frac{m_w}{v} \quad (7)$$

onde  $m_w$  é a massa de vapor d'água e  $v$  o volume de ar.

Por outro lado, a Umidade Relativa é a razão entre a quantidade de vapor d'água no ar e o máximo possível de vapor d'água que o ar pode conter em uma dada temperatura, sendo expressa em percentual pela equação:

$$UR(\%) = \frac{P_V}{P_S} \times 100 \quad (8)$$

onde  $P_V$  é a pressão parcial de vapor e  $P_S$  é a pressão de saturação do vapor à mesma temperatura [62].

#### 2.3.2.1 Princípios de Adsorção de Umidade

Os sensores de umidade cerâmicos exploram a estrutura dos materiais cerâmicos, onde grãos, fronteiras de grãos e poros desempenham papéis importantes na adsorção e condução de íons. Inicialmente, moléculas de água adsorvem fisicamente à superfície do material por forças de Van der Waals. Em seguida, ocorre a quimissorção, onde a água se dissocia, formando íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) nos sítios ativos. Em semicondutores tipo n, essa formação de  $\text{OH}^-$  aumenta a densidade de carga na superfície, promovendo a condução elétrica [62].

A estrutura dos cerâmicos permite que a água se condense em sua superfície, formando camadas adicionais de moléculas de água em altas umidades relativas. Este fenômeno, conhecido como mecanismo de Grotthuss, envolve a condução de prótons através de "saltos" entre moléculas de água adjacentes, aumentando a condutividade iônica do sensor [62-64].

Em condições de alta umidade, as moléculas de água adsorvidas formam uma camada contínua e dissociam-se, criando íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). A condução ocorre

quando os prótons se movimentam entre moléculas de água próximas através de ligações de hidrogênio, exemplificadas na figura 2.6. Esse processo resulta em uma mudança significativa na resistência e capacitância do sensor, pois a migração dos prótons reduz a impedância do sensor, facilitando a resposta elétrica [41,65].

A água adsorvida também promove uma camada superficial com características eletrolíticas, onde os prótons são os principais portadores de carga responsáveis pela condutividade elétrica. Em baixos níveis de umidade, os prótons migram entre íons  $\text{OH}^-$  adjacentes, enquanto em níveis mais altos, as camadas de água facilitam a formação de grupos hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), intensificando a condução [44,62,65].

Nas superfícies de óxidos metálicos, a adsorção de vapor d'água e a formação de camadas de hidroxilas ocorrem principalmente em baixas temperaturas (abaixo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), onde predomina a fisissorção. Em temperaturas elevadas, até cerca de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , apenas a quimissorção é significativa. Essas interações tornam os sensores cerâmicos adequados para ambientes úmidos, pois as moléculas de água adsorvem nos pescoços dos grãos [62,63].

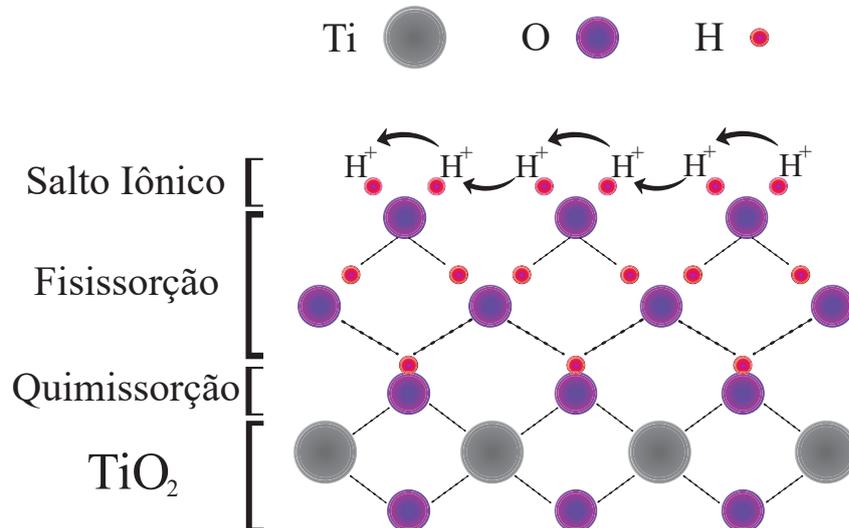


Figura 2.6: Modelo ilustrativo do mecanismo de condução Grotthuss em sensores de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) expostos a ambientes úmidos. A imagem demonstra três camadas distintas: (1) a camada de quimissorção, onde moléculas de água adsorvidas formam grupos hidroxilas fortemente ligados à superfície, (2) a camada de fisissorção, na qual moléculas de água adicionais se adsorvem de maneira menos intensa sobre a camada quimicamente ligada, formando um filme de água que permite maior mobilidade, e (3) a camada de salto iônico, onde ocorre o transporte de prótons através de ligações de hidrogênio entre moléculas de água adjacentes, promovendo a condução de prótons conforme o modelo de Grotthuss [66].

### 2.3.3 Mecanismos de Sensitividade para Álcoois

Os semicondutores de óxidos metálicos (MOS) apresentam considerável sensibilidade para detectar vapores de álcoois devido à interação entre essas moléculas e espécies de oxigênio adsorvidas ou grupos hidroxilas na superfície. Quando esses compostos orgânicos se encontram com oxigênio adsorvido ou hidroxilas formadas pela adsorção de água, ocorre uma série de reações de oxidação que alteram a condutividade do material, sendo essas mudanças usadas para a

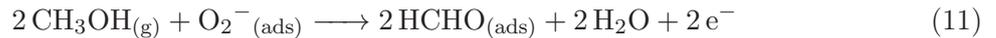
detecção de álcoois.

### 2.3.3.1 Oxidação Catalisada por Oxigênio Adsorvido

Em superfícies de óxidos metálicos, como  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ , átomos de oxigênio são adsorvidos na superfície na forma de espécies ionizadas  $\text{O}_2^-_{(\text{ads})}$ . Esse oxigênio adsorvido reage com álcoois vaporizados, promovendo sua oxidação. Por exemplo, a reação do isopropanol com oxigênio adsorvido em óxidos semicondutores pode ser representada pela seguinte equação química [9,54,67-69]:



Nesta reação, o isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) é oxidado, produzindo água ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ ) e acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(\text{ads})}$ ) adsorvidas, enquanto elétrons são liberados na superfície do óxido, aumentando a condutividade do material. Reações similares ocorrem com etanol e metanol, conforme as equações abaixo [9,67-70]:



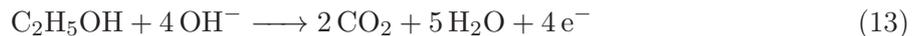
Essas reações liberam elétrons no semicondutor produzindo acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ads})}$ ) e formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}_{(\text{ads})}$ ) adsorvidos para o caso de isopropanol e metanol, respectivamente. Além de água ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ ) e, reduzindo a resistência elétrica do sensor, o que resulta em uma resposta mensurável para a detecção desses vapores.

### 2.3.3.2 Oxidação Catalisada por Grupos Hidroxilas

Além do oxigênio adsorvido, grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) formados pela adsorção de água também podem interagir com moléculas de álcoois. Em ambientes com alta umidade, a superfície dos óxidos metálicos pode apresentar uma camada de hidroxilas, favorecendo reações de oxidação que também modificam a condutividade do sensor. A reação entre o isopropanol e grupos hidroxilas pode ser descrita pela seguinte equação [62,69]:



Para o etanol e o metanol, as reações são as seguintes:



Essas reações catalisadas por hidroxilas resultam na liberação de elétrons na superfície do óxido, aumentando sua condutividade. Em materiais com alta porosidade, como  $\text{SnO}_2$ , a presença de hidroxilas amplifica a capacidade de adsorção de álcoois, intensificando a resposta do sensor.

## 2.4 Parâmetros de Análise

Nas seções anteriores, discutiram-se aspectos relacionados aos parâmetros importantes para a caracterização de sensores químicos e para a obtenção de respostas de um sensor em função da presença de um gás alvo. Nesta seção, serão apresentados parâmetros, além das análises, teorias envolvidas e das relações para a obtenção de dados feitas neste trabalho.

### 2.4.1 Caracterização por Medidas Elétricas

A caracterização de sensores de gases é uma etapa essencial no desenvolvimento e na otimização dos dispositivos, pois fornece parâmetros valiosos sobre seu desempenho e capacidade de detecção em ambientes específicos. Existem várias técnicas de caracterização de dispositivos, cada uma com suas próprias vantagens e aplicações. Duas das técnicas de caracterização elétrica mais comuns são a caracterização por medidas de corrente contínua (CC) e a caracterização por medidas de impedância elétrica, que envolvem a aplicação de corrente alternada (CA).

A caracterização de sensores de gases, por meio de medidas de corrente contínua (CC), envolve a análise da variação na corrente elétrica que passa pelo sensor em resposta à presença de diferentes gases. Este método é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e capacidade de fornecer informações diretas sobre a resposta do sensor à presença de gases. O princípio básico dessa técnica é que a interação entre o gás e o material semicondutor do sensor modifica suas propriedades elétricas, afetando assim a corrente que flui através do sensor.

Para realizar a caracterização, o sensor é colocado em um circuito elétrico simples, onde uma tensão fixa é aplicada ao sensor e a corrente resultante é medida. O sensor é então exposto a diferentes concentrações do gás alvo e a corrente é registrada em cada condição. Isso permite a construção de curvas de resposta do sensor, mostrando como a corrente elétrica varia em função da concentração do gás. Contudo, este tipo de método somente é capaz de inferir informações sobre a alteração de condutividade no material em função da concentração de exposição do gás alvo, limitando a quantidade de informações de operação possíveis. Outras dificuldades são demonstradas em operações de longa duração, afetadas pela rápida saturação dos dispositivos e seletividade de espécies.

Por outro lado, a caracterização por medidas de impedância elétrica é uma técnica valiosa que permite avaliar as propriedades elétricas do sensor em resposta à presença de gases específicos para diferentes frequências de operação. Nesse método, a impedância elétrica do sensor é medida em diferentes frequências, e as variações na impedância são analisadas para determinar a resposta do sensor ao gás-alvo. Essa técnica baseia-se no fato de que a presença de um gás pode alterar as propriedades da interface entre o material semicondutor do sensor e o ambiente gasoso, afetando não apenas a resistência elétrica, mas também a capacitância do sensor.

Para realizar a caracterização por impedância elétrica, o sensor é conectado a um circuito elétrico onde um potencial elétrico senoidal é aplicado ao sensor em uma variedade de frequências. A impedância do sensor é, então, obtida em cada frequência e registrada. Isso permite a construção de diagramas de Nyquist ou curvas de Bode, que mostram a variação da impedância em função da frequência e permitem identificar mudanças na resposta do sensor induzidas pela presença de gases específicos.

Essa técnica torna-se especialmente útil para estudos mais detalhados sobre o desempenho e comportamento dos sensores em diversas condições.

### 2.4.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

Para entender a impedância elétrica de circuitos complexos, é essencial entender o comportamento de circuitos elétricos simples, primeiro em estado estacionário e depois em condições transitórias. Tais circuitos contêm elementos elétricos lineares simples, tais como resistores, capacitores e indutores. A partir das leis de Ohm e Kirchhoff, é possível obter as respectivas equações diferenciais para os diferentes circuitos RCL possíveis. Felizmente, o uso de transformações bilaterais de Laplace, dadas pela equação [15], permite a resolução de sistemas simples e a simplificação matemática do tratamento de sistemas complexos [71].

$$\mathcal{B}\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad \text{para } s = \sigma + i\omega \quad (15)$$

onde  $\mathcal{B}\{f(t)\}$  é dita transformação bilateral de Laplace da função  $f(t)$ , a qual conecta os espaços temporal, de momento e frequência de acordo com os valores de  $\sigma$  e  $\omega$  [71,72].

Considerando um sinal monocromático  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , onde a frequência de medida é dada por  $f = \omega/2\pi$  e  $V_0$  a amplitude de potencial, aplicado a um circuito onde a corrente estacionária resultante seja  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ , sendo  $I_0$  a amplitude de corrente elétrica e  $\theta$  a diferença de fase entre potencial e corrente, representados na figura 2.7;  $\theta = 0^\circ$  representando comportamento puramente resistivo e  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  representando comportamento capacitivo.

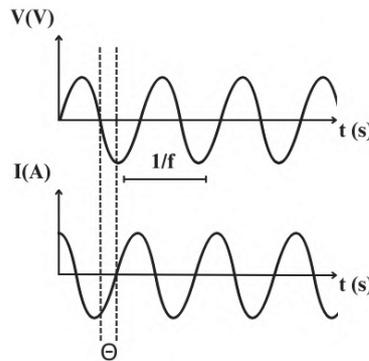


Figura 2.7: Experimento de impedância elétrica de potencial de entrada em frequência fixa e resposta de corrente elétrica.

Dados estes conceitos, a definição de impedância elétrica, introduzida primeiramente por Heaviside [71,72], pode ser representada de forma semelhante à Lei de Ohm, por

$$\mathcal{B}\{V(t)\} = Z \cdot \mathcal{B}\{I(t)\} \quad (16)$$

onde  $Z$  é chamada de impedância elétrica do sistema e escrita:

$$Z = \frac{\mathcal{B}\{V(t)\}}{\mathcal{B}\{I(t)\}}. \quad (17)$$

Por ser comumente representada por transformações no espaço de Fourier, um caso particular das transformações de Laplace, a Impedância Elétrica do sistema mostrada na equação

[17](#) é dada por uma função complexa e pode ser escrita, analogamente, como:

$$Z = Z' + iZ'' = |Z| \cdot e^{i\theta} \quad (18)$$

$$Z' = |Z| \cdot \cos(\theta) \quad (19)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin(\theta) \quad (20)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (21)$$

para  $Z'$  e  $Z''$  impedâncias real e imaginária (comumente chamadas Resistência  $R$  e Reatância  $X$ ) e  $\theta$  a diferença de fase [71](#)-[74](#).

Dados os conceitos de impedância elétrica  $Z$  de um circuito, observa-se, das equações mostradas acima, o comportamento dependente da frequência de operação  $f$  de circuitos elétricos. Surge o conceito de verificação de comportamento de impedância elétrica de materiais dielétricos e dispositivos em resposta a um espectro de frequências de operação.

Esta técnica é chamada Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), a qual permite observar e estudar comportamentos dielétricos dependentes de frequência de processos com diferentes velocidades de interação (como interações biológicas, físicas e químicas) bem como interpretá-los a partir de simulações e comparações com circuitos equivalentes compostos de diferentes elementos elétricos ideais.

### 2.4.3 Circuitos Equivalentes Básicos

A impedância elétrica de elementos básicos de circuitos elétricos pode ser expressa ao derivar as equações diferenciais desses circuitos e representá-las por meio da equação [17](#). Dadas as equações diferenciais para sistemas compostos de elementos resistivos ( $R$ ), capacitivos ( $C$ ) e indutivos ( $L$ ), suas respectivas impedâncias são dadas por  $Z_R = R$ ,  $Z_C = 1/i\omega C$  e  $Z_L = i\omega L$ . Por simplicidade, não serão demonstrados comportamentos indutivos devido à excepcionalidade de ocorrência nos dispositivos estudados neste trabalho.

Em qualquer circuito RC genérico, é possível determinar o comportamento da impedância total ao somar as impedâncias equivalentes  $Z_{eq}$  de cada conjunto de elementos. Para elementos em série, a própria soma dos elementos identifica a impedância equivalente, enquanto para elementos paralelos, a soma dos inversos de impedância de cada elemento deve ser tomada para se obter o inverso da impedância equivalente. As representações destas equações podem ser feitas através de diagramas de Argand (comumente chamados gráficos de Nyquist ou Cole-Cole) - onde um gráfico cartesiano da impedância conjugada  $Z^*$  é tomado - e gráficos de Bode - os quais representam valores como módulo da impedância  $|Z|$  ou suas componentes real e imaginária expressos em função logarítmica da frequência de operação  $f$ .

#### 2.4.3.1 Circuitos RC em Série e Paralelo

Para um circuito RC simples em série, a impedância equivalente se expressa como:

$$Z_{eq} = Z_R + Z_C = R + \frac{1}{i\omega C}. \quad (22)$$

As figuras [2.8\(a\)](#) e [2.8\(d\)](#) mostram o exemplo de circuito e o gráfico de impedância no plano complexo para o circuito referido. Como pode ser percebido, a impedância real  $Z'$  representa a

resistência do elemento resistor para todas as frequências e a impedância imaginária  $Z''$  segue a mesma representação para o elemento capacitor ideal.

No caso de um circuito RC paralelo, considerando um resistor  $R_0$  em série com um sistema paralelo composto de um resistor  $R_1$  e capacitor  $C$  mostrado nas figuras 2.8(b) e 2.8(e). A impedância deste tipo de circuito pode ser escrita como:

$$Z_{eq} = Z_{R_0} + Z_{R\parallel C} \quad (23)$$

$$\frac{1}{Z_{R\parallel C}} = \frac{1}{Z_{R_1}} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (24)$$

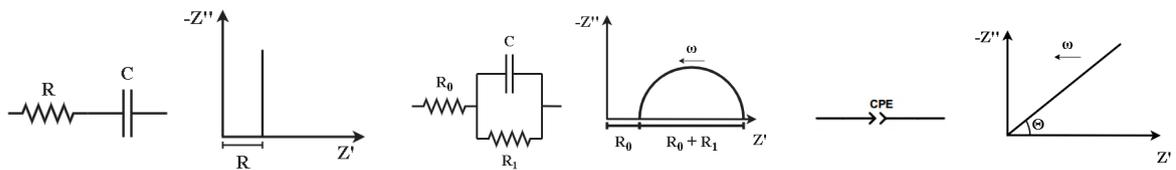
$$Z_{R\parallel C} = R_1 \left( \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (25)$$

$$Z_{eq} = R_0 + R_1 \left( \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (26)$$

onde  $\tau = R_1C$  é dito tempo de relaxação ou constante de tempo. A expressão dada pela equação 26 pode ser separada em componentes real  $Z'$  e imaginário  $Z''$  como:

$$Z' = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (27)$$

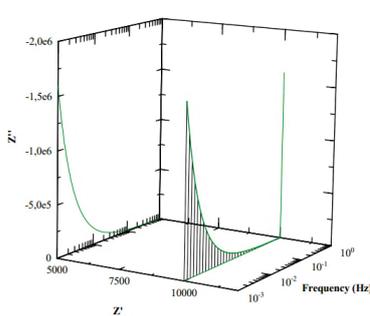
$$Z'' = \frac{R_1\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (28)$$



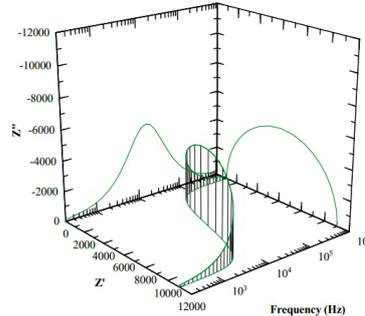
(a) circuito RC em série e gráfico de impedância no espaço complexo conjugado de acordo com a equação 22.

(b) circuito RC em paralelo com resistência de circuito inicial e gráfico de impedância no espaço complexo conjugado dado pela equação 29.

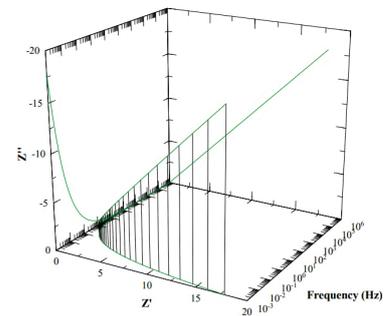
(c) circuito RC em paralelo com resistência de circuito inicial e gráfico de impedância no espaço complexo conjugado dado pela equação 30.



(d) circuito RC em série com resistência  $R = 10 \text{ k}\Omega$  e capacitância  $C = 0,1 \text{ mF}$ .



(e) circuito RC em paralelo com resistor inicial  $R_0 = 1 \text{ k}\Omega$ , resistor  $R_1 = 10 \text{ k}\Omega$  em paralelo com capacitor  $C = 10 \text{ nF}$ .



(f) circuito composto de Elemento de Fase Constante (CPE) com expoente  $n = 0,5$  e  $Q = 0,5$ .

Figura 2.8: exemplos de circuitos elétricos básicos e suas respectivas representações no plano complexo e gráficos tridimensionais de impedância (em  $\Omega$ ) e espectro de frequências para circuitos simulados através do Software ZView.

As equações 27 e 28 podem ser reescritas em função de  $Z'$  e  $Z''$  formando a equação de um círculo:

$$\left(Z' - R_0 - \frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2. \quad (29)$$

### 2.4.3.2 Elementos de Fase Constante

Um "Elemento de Circuito de Fase Constante" ("*Constant Phase Element- (CPE)*") é um componente comumente utilizado em modelos de circuitos elétricos para descrever certos comportamentos complexos de impedância. Conceitualmente, um CPE não representa um componente eletrônico ou físico específico, como um resistor ou um capacitor, mas sim descreve um comportamento elétrico característico em sistemas que exibem respostas não ideais.

A característica principal de um CPE é que ele exibe uma resposta de fase constante em uma ampla faixa de frequências. Isso contrasta com um capacitor ideal, por exemplo, que exibiria uma mudança linear na fase em relação à frequência. Um CPE pode ser interpretado como representando uma distribuição contínua de elementos de circuito, como capacitâncias ou resistências distribuídas ao longo de uma interface ou de um material. Em sistemas eletroquímicos, por exemplo, um CPE pode modelar a heterogeneidade na interface eletrodo-eletrólito ou variações na rugosidade da superfície do eletrodo. A impedância  $Z_{CPE}$  de um elemento de fase constante é dada pela expressão 71-74:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(iw)^n Q}. \quad (30)$$

Esta equação é uma forma geral da impedância de um CPE e pode ser utilizada para modelar uma variedade de sistemas eletroquímicos complexos. O valor de  $n$ , um expoente de ajuste variando de  $0 \leq n \leq 1$ , determina a inclinação da resposta de fase do CPE, enquanto  $Q$  é uma constante de magnitude da impedância, ambas independentes da frequência. Sendo  $n=1$  associado a comportamento de capacitor ideal e  $n=0$ , comportamento de um resistor ideal. As figuras 2.8(c) e 2.8(f) representam um elemento com expoente  $n = 0,5$  e  $Q = 0,5$ .

O uso de CPE em certos casos, especialmente em sistemas nos quais há heterogeneidades nas interfaces eletrodo-material-gás ou variações na rugosidade da superfície do eletrodo, pode ser útil para capturar comportamentos não ideais. Isso pode ser relevante em sensores de gases nos quais as propriedades das interfaces eletrodo-material-gás podem mudar com o tempo ou em diferentes condições de operação. Por exemplo, a formação de filmes de óxido ou adsorção de moléculas de gás na superfície do eletrodo pode resultar em variações na resposta elétrica que não são facilmente modeladas por componentes de circuito ideais, como resistores ou capacitores.

### 2.4.3.3 Análises de EIE em Sensores

A análise de espectroscopia de impedância elétrica em sensores de gases é uma técnica poderosa para investigar e compreender o comportamento elétrico desses dispositivos na presença de diferentes gases-alvo. A espectroscopia de impedância elétrica permite examinar como a resposta elétrica do sensor varia às diferentes frequências, fornecendo informações detalhadas sobre os processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo-material-gás. Isso inclui a identificação de reações eletroquímicas, a difusão de espécies gasosas, a formação de camadas de

adsorção e a resposta da dupla camada elétrica [75,76].

Dentro desta paleta de análise, a utilização de EIE para modelagem de circuitos equivalentes é uma abordagem comumente usada para descrever e analisar sistemas complexos em uma variedade de áreas, incluindo eletrônica, eletroquímica e sensores de gases [77]. Essa abordagem envolve representar o sistema real por meio de um circuito elétrico simplificado, mas que preserve as características essenciais do sistema.

No contexto de sensores de gases, a modelagem de circuitos equivalentes é frequentemente utilizada para descrever a resposta elétrica do sensor à presença dos diferentes gases. Esses modelos são construídos com base nos princípios eletroquímicos e na compreensão dos processos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo-material-gás. Ao construir um circuito equivalente para um sensor de gases, os parâmetros do circuito, como resistências, capacitâncias e constantes de fase são ajustados para que o modelo reproduza com precisão a resposta elétrica do sensor em diferentes condições de operação e na presença de diferentes gases [75,76,78-81].

A modelagem de circuitos equivalentes permite uma compreensão mais profunda dos mecanismos subjacentes à operação do sensor e pode ser usada para otimizar o projeto do sensor, melhorar sua sensibilidade e seletividade, e facilitar a interpretação dos dados experimentais. Além disso, os circuitos equivalentes podem ser usados como ferramentas de simulação para prever o desempenho do sensor em condições diferentes das experimentais.

#### 2.4.4 Curva de Calibração: Respostas e Sensitividade

Cada medida feita sobre um sensor em contato com um analito possui uma relação entre sua resposta e o estímulo a que responde. Se fosse possível avaliar o caso de um sensor ideal, sua saída representaria sempre com precisão o valor real do estímulo.

A relação ideal (teórica) entre a saída e um estímulo é caracterizada como uma função de transferência. Essa função estabelece a dependência entre o sinal elétrico  $R$ , produzido pelo sensor, e o estímulo  $x$ :  $R = f(x)$ . Essa função pode ser uma conexão linear simples ou uma dependência não linear. Comumente, por simplicidade, a análise é limitada apenas a regiões e comportamentos lineares e unidimensionais, ou seja, a saída é representada em relação a um único estímulo de entrada linear. Uma relação unidimensional linear é representada pela equação [31] [82-84]:

$$R = s[C] + R_0. \quad (31)$$

onde  $R$  é a resposta do sensor ao estímulo,  $s$  é o parâmetro discutido anteriormente, comumente chamado de sensibilidade,  $[C]$  é a concentração de um gás alvo e  $R_0$  sendo o erro ou resposta sob atmosfera de referência.

Contudo, ao realizar uma medida de resistência como resposta, não se obtêm os valores referentes à interação com o gás diretamente, portanto é usual tratar da resposta relativa  $\Delta R/R_0 = \frac{R-R_0}{R_0}$ . Sendo assim, ao introduzir o conceito de resposta relativa à equação [31] pode-se obter o parâmetro de sensibilidade de acordo com as respostas relativas do material sobre diferentes analitos segundo a equação [32]. Logo, pode-se definir mais precisamente a sensibilidade de um sensor como a variação da resposta relativa de um sensor em relação à concentração de um analito que pode ser medida, demonstrada graficamente na figura [2.9]:

$$S = \frac{\partial \left( \frac{\Delta R}{R_0} \right)}{\partial [C]}. \quad (32)$$

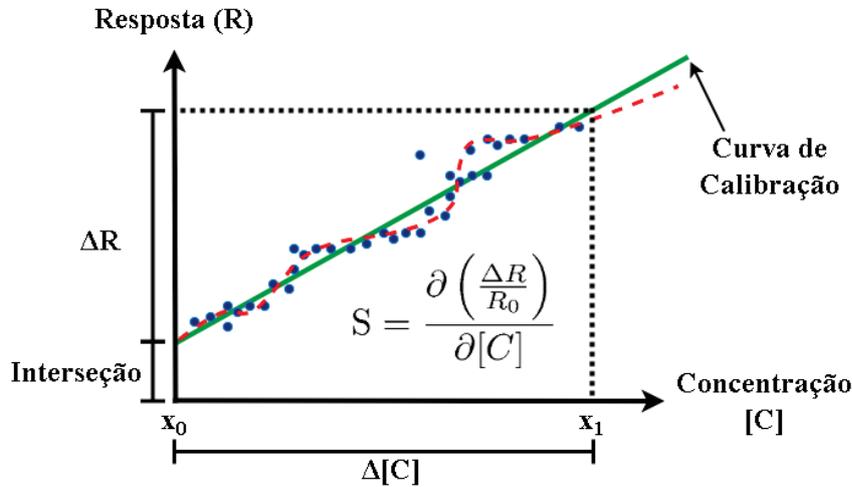


Figura 2.9: Curva de calibração de resposta  $R$  em função de concentração  $[C]$  de gás alvo em aproximação linear de pontos experimentais com sensibilidade definida.

#### 2.4.5 Medidas Estáticas

Dentro do conjunto de análises possíveis para um sensor através de impedância, o parâmetro inicial é observar o intervalo de frequências que otimizam a resposta elétrica em relação a diferentes concentrações (obter o intervalo de frequências com maiores sensibilidades). Neste caso, utiliza-se das análises de EIE, a qual necessita que o comportamento do dispositivo seja avaliado em condições temporalmente invariantes. Neste caso, a resposta elétrica (Módulo de impedância  $|Z|$ , diferença de fase  $\theta$  e impedâncias real  $Z'$  e imaginária  $Z''$ ) é avaliada em função do espectro de frequência - através de gráficos de Bode e Nyquist - para diferentes concentrações de gás-alvo e, então comparadas, para obter (em cada valor de frequência) a sensibilidade do material para o gás específico e, também, obter análises da interação da superfície através de circuitos equivalentes.

#### 2.4.6 Medidas Dinâmicas

Os parâmetros de maior confiabilidade na caracterização de dispositivos sensores são os derivados de comportamentos dinâmicos, próximos à operação real. Neste contexto, os comportamentos de estabilidade e resposta para diferentes concentrações de espécies gasosas em função do tempo de operação, assim como os tempos de resposta e recuperação, são avaliados. Para esta série de avaliações, são necessários tratamentos e análises específicas, os quais serão descritos a seguir. A figura [2.10](#) exemplifica a obtenção de uma resposta dinâmica sobre diferentes concentrações de analitos e a obtenção de parâmetros de caracterização.

#### 2.4.7 Razão Sinal-Ruído (RSR)

Na obtenção de dados de um sistema de medidas dinâmicas, é imperativo avaliar a qualidade da medida obtida ao correr do tempo considerando os possíveis erros associados.

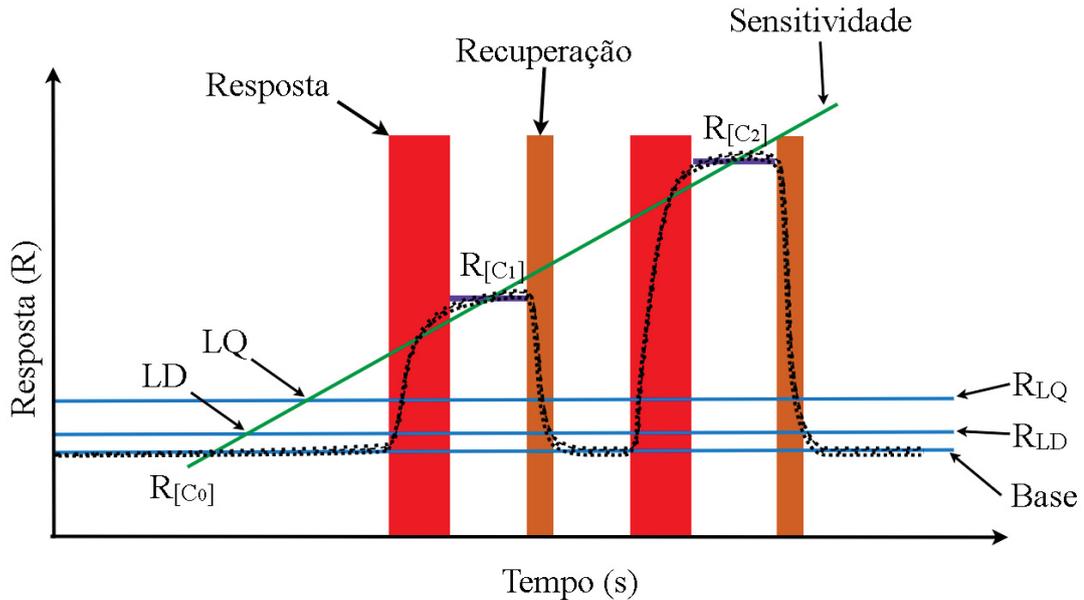


Figura 2.10: Curvas de resposta em função do tempo para diferentes concentrações de gás alvo -  $[C_0]$  representando a resposta ao ambiente de referência,  $[C_1]$  e  $[C_2]$  diferentes concentrações de gás alvo - apresentando regimes dinâmicos com tempos de resposta e recuperação, bem como linhas de respostas médias de referência  $R_{[C_0]}$  (base, em azul), das diferentes concentrações  $R_{[C_1]}$  e  $R_{[C_2]}$  (em roxo) e linhas de respostas de limites de detecção e quantificação  $R_{LD}$  e  $R_{LQ}$  (em azul). Curva de sensibilidade (dada pelas respostas médias de regiões de saturação em função das concentrações - representada pela linha verde) e limite de detecção e quantificação (LD e LQ - pontos de interseção entre curva de sensibilidade e linhas  $R_{LD}$  e  $R_{LQ}$ ).

Em qualquer sistema de medição, a razão sinal-ruído (RSR) representa uma medida quantitativa que compara a intensidade do sinal da informação ou grandeza física com o nível de interferência ou variações aleatórias que podem afetar a precisão e a exatidão da medição, conhecidas como ruído. Esta quantidade pode ser obtida avaliando a magnitude do valor médio de uma medida (mostrada como linha de base em azul na figura 2.10) em razão de seu desvio padrão, ou seja, o quanto as medidas se dispersam de seu valor médio. Esta razão fica então explicitada pela seguinte expressão [82-84]:

$$RSR = \frac{\bar{R}}{\sigma_R} \quad (33)$$

onde  $\bar{R}$  representa o valor médio das medidas de respostas obtidas em função do tempo e  $\sigma_R$  o desvio padrão associado a estas medidas representado pela figura 2.11. Esta razão é variante da frequência de operação e deve ser avaliada para a frequência (ou conjunto de frequências) escolhida.

Desta forma, é possível quantificar e interpretar esta razão, concluindo que se, ao obter um conjunto de respostas e utilizar a relação descrita, obter uma alta razão sinal-ruído, então seu sinal será discriminado em relação ao ruído de fundo, o que resulta em medidas mais precisas e confiáveis. Por outro lado, uma baixa razão sinal-ruído indicará que o sinal é fraco em relação ao ruído, tornando a medição mais suscetível a erros e incertezas.

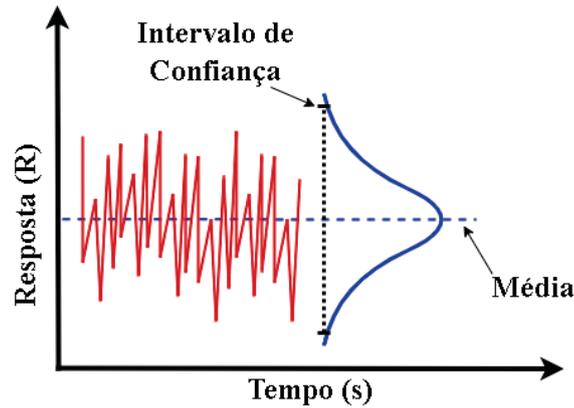


Figura 2.11: exemplo de distribuição estatística de ruído presente em sinal de resposta em função do tempo.

#### 2.4.8 Limites de Detecção e Quantificação

Segundo o discutido em seções anteriores, foi observado o fato de que, na caracterização de um sensor, é necessário que este consiga detectar e identificar de forma clara concentrações de analitos em um ambiente dinâmico. Neste critério, é necessário então conhecer os limites de resposta com alto nível de confiança de um sensor, a resposta da menor concentração possível de um analito à qual o dispositivo apresente sinal diferenciável de sua resposta de referência e a resposta à mínima concentração à qual um sensor seja capaz de diferenciar e quantificar de sua referência. Estas informações são denominadas “Resposta de Limite de Detecção” ( $R_{LD}$ ) e “Resposta de Limite de Quantificação” ( $R_{LQ}$ ) demonstradas na figura 2.10 em linhas azuis. Ambas podem ser expressas como valores de confiança obtidos através de uma garantia estatística de obtenção de dados e demonstrados segundo as equações 34 e 35 [82-84]:

$$R_{LD} = \bar{R} + 3 \cdot \sigma_R, \quad (34)$$

$$R_{LQ} = \bar{R} + 10 \cdot \sigma_R \quad (35)$$

onde  $\bar{R}$  representa o valor médio da resposta de base em função de um intervalo de tempo e  $\sigma_R$  o desvio padrão da resposta.

Observa-se que, para  $3\sigma_R$ , obtém-se 99,73% de probabilidade de que os valores do conjunto de dados obtido estejam além do conjunto de referência, ou seja, que possam ser claramente detectados sem equívoco. Já para  $10\sigma_R$  obtém-se probabilidade de 99,99% de que os dados estejam fora do conjunto de referência, logo podem ser detectados e quantificados. Estes valores de resposta podem ser utilizados para se obter os valores mínimos de concentração que podem ser detectados e quantificados, chamados "Limite de Detecção"(LD) e "Limite de Quantificação"(LQ), ao observar o cruzamento entre a curva de sensibilidade e os valores de ( $R_{LD}$ ) e ( $R_{LQ}$ ) dados pelas equações 34 e 35.

#### 2.4.9 Tempos de Resposta e Recuperação

Os parâmetros de comportamento dinâmico de um sensor são essenciais na caracterização de sua eficiência e desempenho. A estabilidade de um sensor de gases, definida como a capacidade do sensor de manter sua resposta consistente ao longo do tempo, sob diferentes con-

dições ambientais e operacionais — em outras palavras, um sensor de gases é considerado estável quando sua saída permanece previsível e confiável durante um período prolongado de uso — é um conceito relevante.

Um dispositivo sensor também depende dos tempos de operação em resposta a um gás e de recuperação de resposta a um valor inicial. O tempo de resposta de um sensor representa o intervalo de tempo decorrido desde o momento em que o analito é colocado em contato com o sensor até o ponto em que o dispositivo atinge o equilíbrio dinâmico e registra uma saturação no sinal, aproximando-se de uma resposta constante (geralmente, definido como o tempo total necessário para atingir 90% de resposta da saturação completa exemplificado na figura 2.10) [82-84].

Durante esse período, o sensor se encontra no regime transitório, passando por uma fase de adaptação até estabilizar sua resposta. A velocidade de interação do analito com os sítios adsorventes do sensor e o tempo de difusão do adsorbato são fatores essenciais que influenciam significativamente o tempo de resposta. Quanto maior a taxa de interação e adsorção, menor é o tempo de resposta, tornando o sensor mais ágil em detectar e reagir às mudanças no ambiente ao qual está exposto.

Da mesma forma, o tempo de recuperação é um parâmetro de grande importância para o desempenho do sensor. Ele é definido como o tempo necessário para que, após a retirada do analito, o sinal de resposta do dispositivo recupere 90% da variação inicial do sinal (ou seja, cerca de 90% da mudança ocorrida quando o analito estava presente, representado na figura 2.10). Esse período é essencial para determinar o quão rapidamente o sensor retorna ao seu estado inicial após a exposição ao analito e quão eficientemente pode ser reutilizado para novas medições. A figura 2.10 exemplifica o comportamento temporal e os parâmetros discutidos nesta seção.

## Capítulo 3

# Metodologia

### 3.1 Materiais

Nesta seção, serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados na produção dos sensores, bem como a forma de síntese dos nanomateriais, especificações dos substratos utilizados, procedimentos laboratoriais e sequências de preparo.

#### 3.1.1 Síntese de Pontos Quânticos de $\text{TiO}_2$

Os pontos quânticos de dióxido de titânio sintetizados no grupo de pesquisa foram produzidos segundo a metodologia descrita por Cárdenas e Serbena, onde foram empregadas técnicas de síntese Sol-Gel [12].

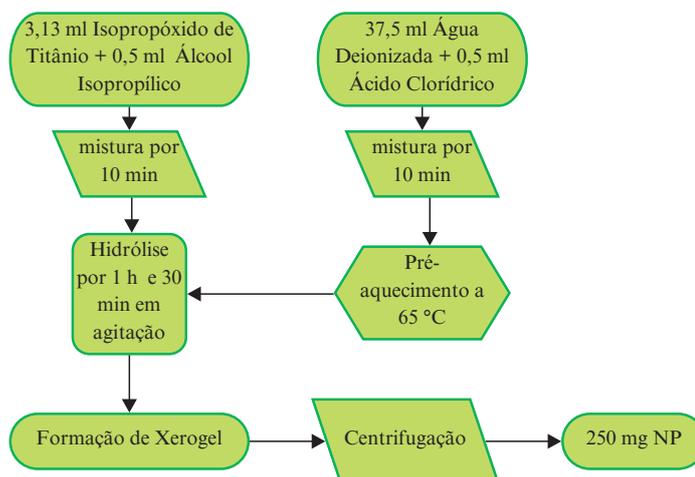


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de síntese de nanoestruturas de dióxido de titânio. Fonte: Cárdenas, *et al.* 2021.

A solução precursora consistiu em uma mistura de 3,13 ml de isopropóxido de titânio (97%, fornecido pela Aldrich Chemical) e 0,5 ml de álcool isopropílico (99,84%, fornecido pela Exodus Scientific). Esses componentes foram agitados por 10 minutos e posteriormente,

adicionou-se 37,5 ml de água ultrapura deionizada (Milli-Q) e 0,5 ml de ácido clorídrico a 50% de concentração em mistura, a qual foi agitada por mais 10 minutos.

A solução foi pré-aquecida a 65 °C com agitação magnética. Em seguida, a solução precursora foi adicionada lentamente, resultando em uma mistura turva, a qual foi mantida a essa temperatura com agitação vigorosa por 1 hora e 30 minutos.

Após o tempo indicado, a mistura foi resfriada até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram separadas por centrifugação, obtendo-se 250 mg de nanoestruturas. A figura 3.1 representa o esquema de preparo das soluções.

### 3.1.2 Síntese de Nanotubos de Carbono Multicamadas Recozidos Dopados com Nitrogênio (MWCNT)

Os nanotubos de carbono multicamadas recozidos dopados com nitrogênio (MWCNT) foram sintetizados e caracterizados no *DSI-NRF Centre of Excellence in Strong Materials*, África do Sul, utilizando um processo de pirólise por spray, conhecido como Deposição Química em Vapor Assistida por Aerossol (AACVD) [85]. Neste método, foram usados tolueno e ferroceno como solvente e catalisador, respectivamente. Para preparar a solução precursora, aproximadamente 2,50 g de ferroceno foram dissolvidos em 50 mL de tolueno.

O sistema de reação consistiu em um suporte de quartzo (120 mm x 15 mm) posicionado no centro de um tubo de quartzo (800 mm x 28 mm). O tolueno nebulizado formou gotículas com tamanho médio de cerca de 2,2 μm, através de um oscilador de 1,54 MHz [86]. Argônio (Ar) e uma mistura de 5% de hidrogênio (H<sub>2</sub>) em Ar, de alta pureza, foram utilizados como gases de transporte, com o fluxo controlado por controladores de fluxo de massa.

Inicialmente, o forno foi aquecido até 850 °C a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de Ar de 400 mL/min. Ao alcançar essa temperatura, o fluxo de Ar (400 mL/min) e de 5% H<sub>2</sub> em Ar (100 mL/min) foi direcionado para borbulhar através do tolueno, nebulizando a solução e transportando-a para o tubo de quartzo, onde ocorreu a pirólise por 45 minutos. Após o término da reação, o fluxo de 5% H<sub>2</sub> em Ar foi interrompido, e apenas o fluxo de Ar foi mantido para resfriar o sistema até a temperatura ambiente [87].

### 3.1.3 Preparo de Compósito TiO<sub>2</sub>/MWCNT

A partir da síntese de nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) realizada, a solução obtida foi aquecida a 100 °C por 2 horas, resultando em pó de TiO<sub>2</sub>. Posteriormente, 5 mg desse pó foram dispersos em 1 ml de água ultrapura deionizada para formar uma solução de nanoestruturas, como reportado em García-Martínez, C. I. *et al.* [82]. Paralelamente, nanotubos de carbono (MWCNT) foram preparados seguindo os procedimentos demonstrados por Mutuma *et al.* misturando 4 mg de CNTs com 2 mg de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e 1 ml de água ultrapura deionizada. Essa solução foi aquecida a 60 °C por 30 minutos e, em seguida, resfriada em um banho de gelo, permanecendo em repouso a 0 °C por 2 dias [84]. Após esse período, a dispersão sobrenadante foi extraída e diluída em uma proporção de 1:2 com álcool isopropílico.

Para formar dispersões de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> e nanotubos de carbono, as duas soluções finais foram misturadas em diferentes proporções: 1:1, 1:2 e 1:3. As misturas foram

armazenadas para posterior análise e caracterização, visando avaliar a qualidade da dispersão e as propriedades dos nanocompósitos resultantes.

## 3.2 Caracterizações Morfológicas, Estruturais e Elementares

### 3.2.1 Microscopias Eletrônicas

A microscopia eletrônica é uma técnica fundamental para a análise de materiais em escala nanométrica, permitindo a visualização e caracterização detalhada de estruturas em diferentes contextos científicos e industriais. As duas principais modalidades de microscopia eletrônica, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), apresentam características distintas que as tornam complementares.

#### 3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das amostras foi realizada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A MEV utiliza um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, resultando na emissão de elétrons secundários e outros sinais que são convertidos em imagens de alta resolução. Essa técnica é amplamente utilizada para a análise de morfologia, topografia e composição superficial dos materiais. Segundo Goldstein *et al.* (2018), a MEV é especialmente útil para a observação de superfícies complexas e texturizadas, permitindo a identificação de características que não seriam visíveis em microscopia óptica [88].

A técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), acoplada à MEV, possibilita a análise química local dos materiais. O princípio do EDS baseia-se na interação dos elétrons incidentes com os átomos da amostra, gerando raios X característicos que permitem a identificação dos elementos presentes. Como indicado por Williams e Carter (2016), a combinação da MEV com EDS oferece uma poderosa ferramenta para a caracterização de materiais, possibilitando estudos sobre a distribuição de elementos em superfícies e a composição química de fases específicas [89].

O preparo das amostras de TiO<sub>2</sub> para a obtenção das imagens foi realizado a partir de substratos de vidro e FR-4 previamente limpos. Sobre esses substratos, foram depositadas dispersões de pontos quânticos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Em seguida, as amostras passaram por um processo de tratamento térmico a vácuo a uma temperatura de 100 °C, durante 1 hora, garantindo a fixação das dispersões sobre os substratos de maneira uniforme. Esse procedimento foi fundamental para a obtenção de imagens nítidas e detalhadas das dispersões de pontos quânticos. O imageamento das amostras foi realizado utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG, que proporcionou alta resolução e amplificação adequada para a análise morfológica.

Para as amostras de compósito TiO<sub>2</sub>/MWCNT o preparo para a obtenção das imagens foi realizado a partir de substratos de silício e FR-4 previamente limpos. Sobre esses substratos, foram depositadas dispersões de compósito em diferentes proporções de concentrações. Em seguida, as amostras passaram por um processo de evaporação a vácuo a uma temperatura de 100 °C, durante 1 hora, garantindo a fixação das dispersões sobre os substratos de maneira uniforme. Esse procedimento foi fundamental para a obtenção de imagens nítidas e detalhadas

do compósito e morfologias associadas. O imageamento das amostras foi realizado utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 LMU.

### 3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), por outro lado, utiliza um feixe de elétrons que atravessa a amostra, permitindo a obtenção de imagens com resolução atômica. Esta técnica é ideal para o estudo de estruturas internas e microestruturas de materiais, conforme discutido por Li *et al.* (2017) [23]. A capacidade da MET de fornecer informações sobre a disposição atômica, além de sua aplicação na análise de defeitos e interfaces, a torna uma escolha preferencial para investigações em materiais avançados e nanotecnologia. A integração das técnicas de MEV e MET, juntamente com suas respectivas técnicas complementares, permite uma análise profunda e detalhada dos materiais em níveis estruturais e químicos [89].

Para a caracterização morfológica detalhada dos pontos quânticos, foi realizada uma análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com o equipamento JEOL JEM 1200EX-II. As amostras foram preparadas a partir de uma dispersão de nanopartículas em água. Essa solução foi depositada sobre uma grade condutora, adequada para análises de MET. Após a deposição, a grade foi deixada em repouso por um período de 24 horas, permitindo a evaporação completa do solvente e a fixação das nanoestruturas na superfície da grade.

### 3.2.2 Caracterização de Amostras por Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais cristalinos, permitindo a determinação da estrutura cristalina, tamanho de grão e estresse residual em materiais. A técnica baseia-se na interação de raios X com os planos atômicos de um cristal, resultando em padrões de difração que podem ser analisados para extrair informações estruturais essenciais.

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra cristalina, ele é difratado de acordo com a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração, o comprimento de onda dos raios X e a distância entre os planos cristalinos. A Lei de Bragg é expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (36)$$

onde  $n$  é um número inteiro que representa a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência. A análise dos padrões de difração resultantes permite a identificação das fases presentes na amostra e a determinação de suas características estruturais [88].

A DRX tem um amplo espectro de aplicações em diversas áreas, incluindo materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores. Estudos recentes têm demonstrado a importância da DRX na caracterização de materiais avançados, como nanocompósitos e nanoestruturas, contribuindo para a compreensão de suas propriedades estruturais e funcionais.

A caracterização das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas foi realizada através de difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro Shimadzu XRD-7000 *Powder Diffractometer*, com radiação de cobre (Cu-K<sub>α</sub>) e varredura no intervalo de 5° a 90° para identificação das fases de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3 Dispositivos e Equipamentos

#### 3.2.3.1 Substratos

Neste estudo, foram empregados eletrodos interdigitados fornecidos pela empresa Micropress S.A. Estes eletrodos são fabricados com ouro em imersão eletrolítica de níquel, também conhecido como ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*) e depositados sobre um substrato selecionado de fibra de vidro reforçada com resina epóxi, conhecido como FR-4.

Esta escolha foi baseada nas propriedades térmicas e elétricas deste material, incluindo seu custo de fabricação acessível. Sua baixa absorção de água é essencial para manter a estabilidade e o desempenho dos eletrodos em diversas condições ambientais, assim como a constante dielétrica relativa do material ( $4,70 \epsilon_0$ ), torna-o um isolante elétrico excepcional. Além disso, análises termogravimétricas comprovaram que o FR-4 não apresenta perda significativa de massa, mesmo quando exposto a temperaturas entre  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que confirma sua estabilidade e durabilidade em condições normais de operação [83,90-92].

Foi optado, por padronização, utilizar 18 pares desses eletrodos, cada par medindo 7,9 mm de comprimento e separados por uma distância de 0,1 mm proporcionando uma área ativa de  $36,4 \text{ mm}^2$ . A figura 3.2 mostra uma imagem de um substrato e suas dimensões.

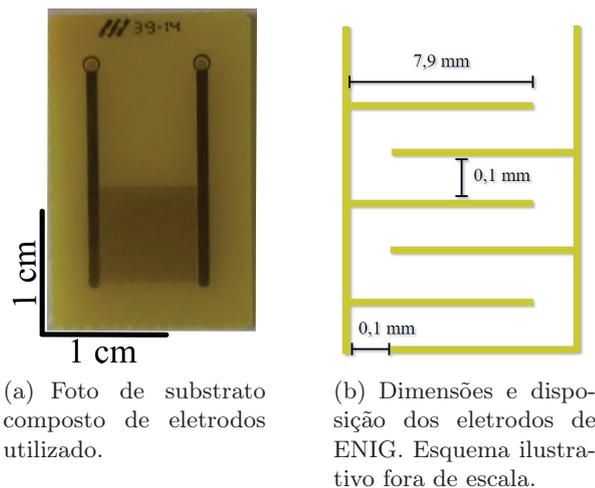


Figura 3.2: Exemplos de substrato composto de eletrodos utilizado. Imagens produzidas pelo autor.

#### 3.2.3.2 Equipamentos de Medida

As medições foram realizadas utilizando um medidor LCR de precisão (Agilent 4284A Precision LCR Meter). O sistema de controle de fluxo de gases é composto por dois medidores de fluxo (10 - 100 mL/min), um (20 - 200 mL/min) e dois medidores de fluxo (0-3 L/min), quatro válvulas solenoides de aço inoxidável e borbulhadores (para composição de "Air Lock" e produção de vapores de solventes). Utilizaram-se sensores comerciais de detecção de gases tóxicos, álcoois e de Compostos Orgânicos Voláteis totais (Sparkfun MQ-135, MQ-3 e CCS811, respectivamente), dois sensores de temperatura e umidade relativa (Sensirion SHTC3), e três sensores de temperatura e pressão (Bosch BMP-180 e BMP-280) para o estudo do comportamento de múltiplos dispositivos sob diferentes concentrações de gases-alvo e misturas gasosas. Os sistemas de con-

trole de gases e seleção de dispositivos sensores são automatizados utilizando os componentes mencionados e o software LABVIEW. Todas as medidas foram executadas em uma caixa de aço com cabos isolados, conexões de alimentação e anel de vedação.

### 3.3 Metodologia Experimental

#### 3.3.1 Procedimentos de Limpeza

Com o objetivo de prevenir a presença de qualquer tipo de contaminante nos dispositivos, procede-se à limpeza de todos os substratos e vidrarias utilizados na presente pesquisa conforme os padrões laboratoriais estabelecidos. A limpeza da vidraria é executada em várias etapas. Inicialmente, a vidraria é enxaguada com água ultrapura deionizada (Água Ultrapura Deionizada Milli-Q) para remover contaminantes solúveis em água.

Em seguida, os itens são imersos na solução sulfonítrica preparada, garantindo completa submersão. O tempo de imersão é estipulado, de forma geral, em 30 minutos. Após a imersão, a vidraria é enxaguada abundantemente com água ultrapura deionizada (Milli-Q) para remover qualquer resíduo da solução sulfonítrica. Em seguida, as vidrarias são levadas à forno para evaporação total de água e resíduos finais. As vidrarias limpas são armazenadas em local limpo e seco, protegidas contra contaminação.

Para a limpeza dos substratos, adota-se processo em etapas sequenciais: (i) banhos ultrassônicos com duração de 20 minutos em acetona, água ultrapura deionizada (Milli-Q) e álcool isopropílico; (ii) secagem em forno a 100 °C por 10 minutos; (iii) descanso em vácuo, à mesma temperatura, por 30 minutos; (iv) imediatamente antes da deposição, o processo final de limpeza é realizado por exposição a ozônio e luz UV por 15 minutos.

#### 3.3.2 Preparo de Dispositivos

As soluções de pontos quânticos de TiO<sub>2</sub> e compósitos TiO<sub>2</sub>/MWCNT são vigorosamente agitadas por 30 minutos a 60 °C. A partir destas dispersões, é feita a deposição por gotejamento ("*drop casting*") de 20  $\mu$ l sobre a área ativa dos eletrodos no substrato e, então, levadas ao forno a 100 °C por 10 minutos para secagem (possibilitando a evaporação parcial de solventes) e, por fim, descanso em vácuo, à mesma temperatura, durante 60 minutos para garantia de que todos os solventes sejam removidos.

## Capítulo 4

# Instrumentação para Controle de Atmosfera na Câmara de Medidas

Neste capítulo, são apresentadas informações sobre o desenvolvimento e a implementação de um sistema automatizado para a caracterização de sensores de gases. O objetivo principal é controlar com precisão as concentrações de gases e monitorar as condições ambientais durante os testes, permitindo avaliar o desempenho dos sensores em diferentes condições operacionais. O sistema combina diversas ferramentas, como borbulhadores, fluxômetros e válvulas solenoides, integrados a um software automatizado para garantir medições reprodutíveis e precisas. A seguir, são descritos os componentes do sistema, a metodologia de operação e os cálculos que fundamentam os processos envolvidos.

### 4.1 Motivação para a Construção de um Novo Sistema de Medidas

O sistema de medidas anteriormente utilizado era completamente manual e apresentava diversas limitações que comprometiam a confiabilidade dos resultados obtidos. Esse sistema consistia em uma câmara construída a partir de um pote de vidro com pequenos orifícios na tampa, através dos quais era feita a purga da atmosfera com jatos de nitrogênio seco e, então, injetada uma determinada quantidade de solvente em fase líquida através de micropipetas. A evaporação do solvente permitia estabelecer uma concentração de vapor dentro da câmara. No entanto, esse método apresentava falhas significativas, principalmente relacionadas à vedação deficiente, a falta de controle preciso do ambiente interno da câmara e o tempo de medida que era excessivamente estendido.

Devido à ausência de uma vedação eficiente, havia dificuldades em garantir a estabilidade da atmosfera interna da câmara, o que resultava em variações não controladas da umidade e da concentração do solvente. Além disso, a interferência da umidade ambiente sobre as respostas dos sensores tornou-se evidente ao longo do início do período de mestrado, comprometendo a precisão e a reprodutibilidade das medidas elétricas. A falta de controle adequado impossibilitava comparações confiáveis com resultados conhecidos, tornando o sistema pouco adequado para uma caracterização rigorosa dos sensores.

Diante dessas limitações, tornou-se evidente a necessidade de desenvolver uma nova

metodologia de caracterização e atualizar os mecanismos de medição. A solução adotada foi a implementação de um sistema automatizado baseado na injeção controlada de fluxo de gases, utilizando válvulas elétricas para garantir maior precisão e reprodutibilidade. Além disso, o novo sistema permitiu a automatização dos processos de injeção de solventes e a medição simultânea de múltiplos sensores em um mesmo ciclo de medidas, aprimorando significativamente a confiabilidade e a eficiência do processo experimental.

## 4.2 Componentes do Sistema

O sistema proposto utiliza um gerador de nitrogênio que fornece nitrogênio seco a uma pressão inicial de 7 bar. O gás passa por dois filtros secadores de PVC com 1,5 m de comprimento, preenchidos com esferas de sílica de 3 mm de diâmetro, que reduzem a umidade relativa do fluxo para valores próximos de 5%. Após a secagem, a pressão é regulada para 3 bar por um dispositivo de controle, e o fluxo é direcionado para fluxômetros com faixas de medição de 10-100 mL/min, 20-200 mL/min e 100-3000 mL/min, ajustados de acordo com a faixa desejada.

A injeção dos fluxos é controlada através de válvulas solenoides de aço inoxidável controladas por um microcontrolador Arduino<sup>®</sup>UNO. Os fluxos de gases são direcionados aos borbulhadores e à caixa metálica. As medições são feitas por cabos blindados específicos para medidas de alta impedância e conectados ao medidor LCR com faixa de frequência de operação entre 20 Hz e 1 MHz. O uso de cabos blindados é essencial em sistemas de caracterização elétrica, especialmente em medições de alta impedância, devido à necessidade de minimizar interferências externas e garantir a precisão dos dados. Esses cabos possuem uma camada de blindagem, geralmente feita de malha metálica ou fita de alumínio, que atua como uma barreira contra ruídos eletromagnéticos provenientes do ambiente, como sinais de equipamentos próximos, linhas de energia ou dispositivos eletrônicos [93].

Em sistemas de sensores de gases, onde a resposta elétrica pode ser extremamente sensível a variações mínimas de impedância, ruídos ou sinais espúrios podem distorcer os resultados, comprometendo a confiabilidade das medições. Além disso, em experimentos com sinais de baixa amplitude, a suscetibilidade a interferências externas é ainda maior. A blindagem dos cabos evita que esses ruídos externos sejam captados, preservando a integridade do sinal elétrico gerado pelo sistema. A figura 4.1 ilustra os equipamentos principais em disposição e organização do processo.

## 4.3 Modelagem do Fluxo de Solventes

A injeção de solventes no sistema ocorre por borbulhadores contendo solventes como água, álcoois, acetona ou tolueno (ressaltando a necessidade de compatibilidade entre o solvente e os gases indicados por ficha técnica dos componentes utilizados). O fluxo de solvente gerado é descrito pela equação de fluxo de borbulhador (equação 37) descrita por Kim et al. (2007) e depende da pressão de saturação do solvente, calculada pela equação de Antoine (equação 38) [94,95].

$$F_{\text{solvente}} = \left( \frac{P_{\text{sat}}}{P_0 - P_{\text{sat}}} \right) \cdot F_{\text{carga}} = \alpha \cdot F_{\text{carga}} \quad (37)$$

onde  $F_{\text{solvente}}$  é o fluxo de solvente,  $P_{\text{sat}}$  é a pressão de saturação do solvente,  $P_0$  é a pressão do

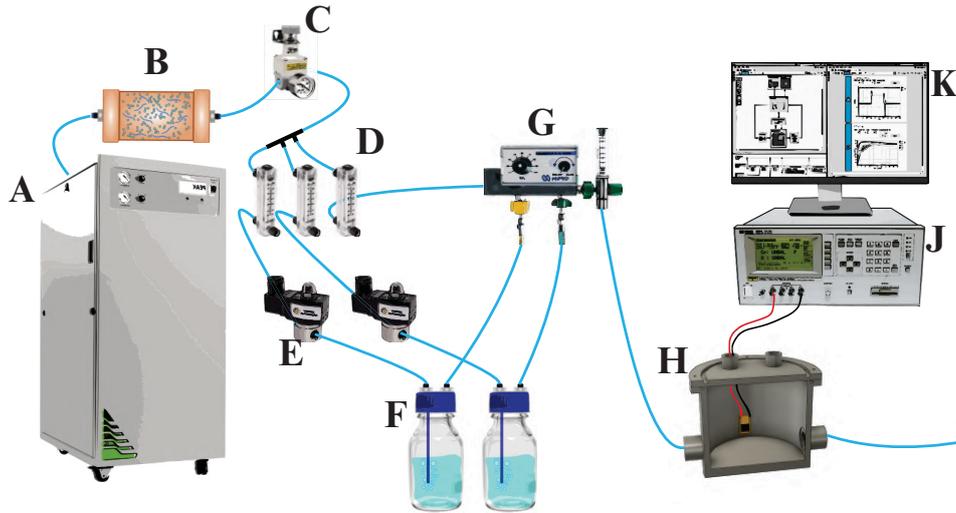


Figura 4.1: Esquema do sistema de medidas consistido de: gerador de nitrogênio (A); filtro secador de nitrogênio (B); regulador de pressão (C); fluxômetros (D); válvulas solenoides (E); borbulhadores (F); misturador de gases (G); caixa de medidas (H); bloqueador de fluxo (borbulhador) (I); medidor LCR 4842A (J) e computador com Software LabVIEW (K).

fluxo de carga (nitrogênio),  $F_{\text{carga}}$  é o fluxo de carga (nitrogênio), e  $\alpha$  é o percentual do fluxo de carga transformado em fluxo de solvente.

As pressões de saturação variam com a temperatura, que é monitorada em tempo real por sensores integrados ao sistema automatizado. Essas variáveis são processadas em tempo real pelo software de controle, garantindo precisão na determinação das concentrações e na operação dos experimentos.

$$\log(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{C + T} \quad (38)$$

onde  $P_{\text{sat}}$  é a pressão de saturação do solvente,  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes específicas do solvente, e  $T$  é a temperatura do solvente (em °C). As constantes empíricas dos solventes utilizadas são apresentadas na tabela [A.1](#).

Para obter concentrações específicas, o fluxo de solvente ( $F_{\text{solvente}}$ ) é diluído no fluxo total ( $\sum_i F_i$ ), conforme a equação [39](#).

$$C_{\text{solvente}} = \frac{F_{\text{solvente}}}{\sum_i F_i} \cdot 10^6. \quad (39)$$

Para o caso de injeção de umidade e álcoois apresentado neste estudo, a seguinte equação representa o cálculo da concentração de álcoois:

$$C_{\text{álcool}} = \frac{F_{\text{álcool}}}{F_{\text{diluição}} + F_{\text{umidade}} + F_{\text{álcool}} + F_{\text{carga}}} \quad \text{onde} \quad F_{\text{álcool}} = \frac{P_{\text{sat}}(\text{álcool})}{P_0 - P_{\text{sat}}(\text{álcool})} \cdot F_{\text{carga}}. \quad (40)$$

## 4.4 Automação e Monitoramento

O controle do sistema é realizado por um microcontrolador Arduino<sup>®</sup>UNO, que opera as válvulas solenoides para ajustar os fluxos. Todas as operações são feitas através do software LABVIEW, que controla os sinais das válvulas pelo microcontrolador, obtém as leituras dos sensores comerciais e calcula as concentrações em tempo real. Sensores comerciais monitoram variáveis como temperatura, pressão e umidade, assegurando condições consistentes para os testes. O software também registra os dados e controla as medidas elétricas feitas de forma sincronizada, permitindo a análise detalhada e comparações entre os experimentos. As implementações dos códigos para o microcontrolador e os programas em LABVIEW foram parte do desenvolvimento deste trabalho.

## 4.5 Processo de Realização de Medidas

As medições são realizadas em dois regimes distintos: espectroscopia de impedância e impedância ao longo do tempo. Em ambos os casos, o fluxo total de nitrogênio é fixado em 3 L/min, garantindo que a soma dos fluxos de nitrogênio seco e dos fluxos de inserção de umidade e vapores de álcoois não ultrapasse esse valor. Esse controle é essencial para evitar que um fluxo excessivo de gases interfira na resposta dos sensores caracterizados.

O processo é completamente automatizado através do software LabVIEW, que controla tanto a injeção de solventes quanto a purga da câmara. O software também permite monitorar o ambiente interno da câmara de medidas, utilizando sensores comerciais que fornecem informações como umidade relativa, temperatura ambiente, concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs) e pressão atmosférica interna. Além disso, com base nas equações apresentadas na seção anterior e no Apêndice A, o programa calcula teoricamente as concentrações de COV de acordo com os solventes cadastrados previamente.

Após o controle da atmosfera da câmara, o software gerencia a medição elétrica, enviando os parâmetros necessários ao medidor LCR. As condições de medida, como potencial inicial, potencial de perturbação senoidal, grandezas a serem medidas, intervalo de frequências e passo de frequências, tempo de purga e injeção de solventes, controle automático e manual, podem ser definidas diretamente no programa. No contexto deste estudo, os seguintes parâmetros são utilizados: potencial inicial fixado em 0 V, potencial de perturbação de 1 V, intervalo de frequências definido conforme a capacidade do equipamento e passo de frequências correspondente aos valores permitidos pelo medidor LCR.

Durante o experimento, o software desenvolvido no LabVIEW controla todo o processo de injeção de gases e ciclagem de medições para múltiplos dispositivos, armazenando os dados de monitoramento e gerando gráficos ao vivo do comportamento elétrico em comparação com as condições ambientais dentro da câmara de medidas. Como mencionado, dois métodos distintos de medição são empregados, cada um utilizando um programa específico no LabVIEW. As figuras 4.2 e 4.3 apresentam as interfaces gráficas desenvolvidas para cada regime de medição, destacando os elementos de monitoramento e controle interativo.

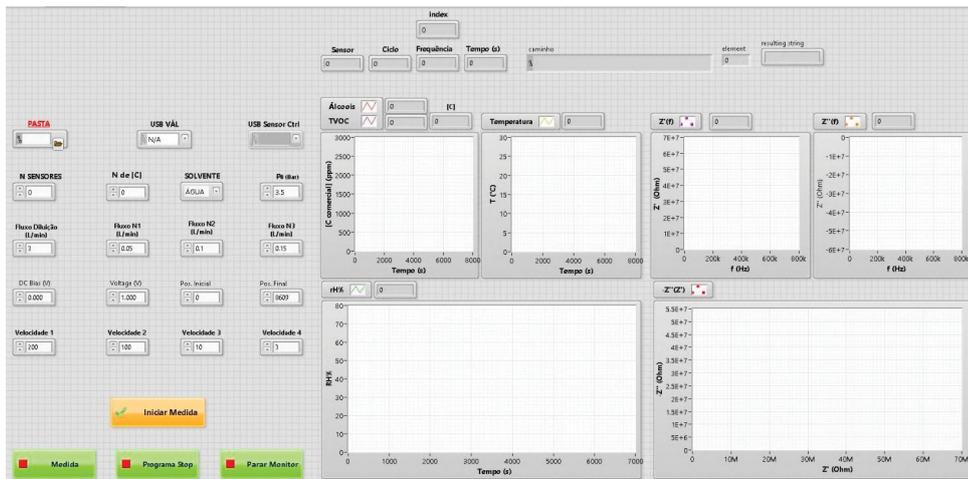


Figura 4.2: Interface do programa utilizado para medição de espectroscopia de impedância. A interface permite a configuração de parâmetros experimentais, incluindo a pasta de salvamento dos dados, dispositivos externos conectados, número de sensores a serem medidos, número de ciclos de medida, solvente utilizado, pressão inicial e fluxos de gases empregados. Também é possível definir parâmetros elétricos da medida. Durante a execução, o programa exibe gráficos em tempo real da umidade relativa dentro da câmara, temperatura ambiente e concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs). Além disso, são gerados gráficos de Bode, representando as partes real e imaginária da impedância em função da frequência de operação, bem como diagramas de Nyquist para análise da resposta elétrica dos sensores.

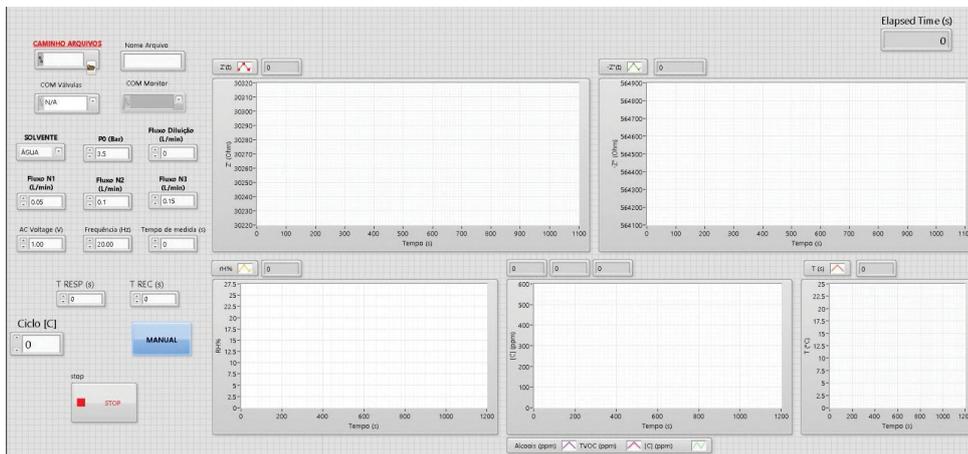


Figura 4.3: Interface do programa utilizado para medição de impedância sob frequência fixa no tempo. A interface permite a configuração de parâmetros experimentais, incluindo a pasta de salvamento dos dados, dispositivos externos conectados, número de ciclos de medida, solvente utilizado, pressão inicial e fluxos de gases empregados, tempos de inserção e limpeza da câmara. Também é possível definir parâmetros elétricos da medida. Durante a execução, o programa exibe gráficos em tempo real da umidade relativa dentro da câmara, temperatura ambiente e concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs). Além disso, são gerados gráficos representando as partes real e imaginária da impedância em função do tempo.

## Capítulo 5

# Caracterizações Morfológicas, Elementares e Estruturais

Neste capítulo, são apresentados os resultados das caracterizações morfológicas, estruturais e elementares dos materiais desenvolvidos para aplicação em sensores de gases: pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  e compósitos pontos quânticos com nanotubos de carbono multicamada dopados com nitrogênio. As análises foram realizadas utilizando técnicas de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e MEV de Alta Resolução (HR-MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX). A integração desses métodos permitiu uma caracterização abrangente, essencial para compreender as propriedades fundamentais dos materiais e correlacioná-las com seu desempenho em sensores de gases.

### 5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

#### 5.1.1 Pontos Quânticos de $\text{TiO}_2$

A partir das figuras [5.1\(a\)](#), [5.1\(b\)](#) e [5.1\(c\)](#), observa-se em detalhe a distribuição das nanoestruturas sobre a superfície. Sob uma ampliação de 500.000 vezes ([5.1\(c\)](#)), foi possível observar claramente a presença de aglomerados formados por nanopartículas. Esses aglomerados apresentaram predominantemente formações esféricas, com tamanhos variados, distribuídos de maneira homogênea ao longo da superfície analisada conforme possível observar em ampliações menores. As imagens revelam também a tendência dessas nanopartículas de se agregarem em estruturas compactas, o que pode influenciar nas propriedades físico-químicas do material.

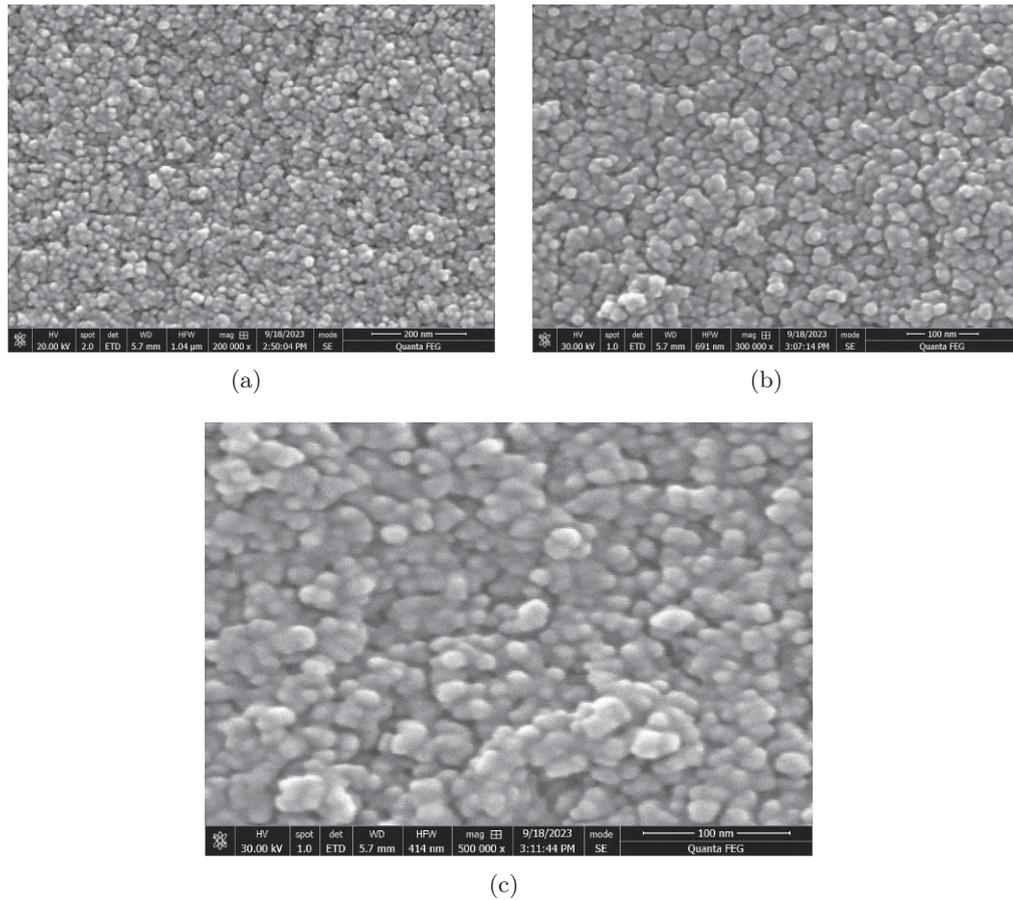


Figura 5.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de superfície de amostra de  $\text{TiO}_2$  sobre substrato de vidro com ampliação de a) 200 mil, b) 300 mil e c) 500 mil vezes.

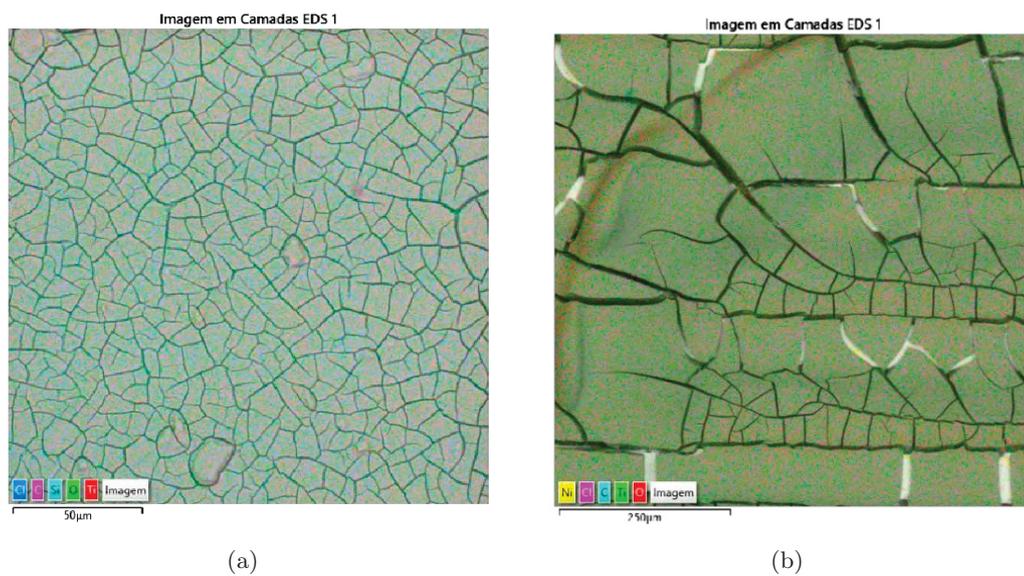


Figura 5.2: Imagens de mapeamento em área de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para amostra de  $\text{TiO}_2$  sobre a) substrato de vidro e b) em substrato de FR-4 e ENIG.

A análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foi realizada para deter-

minar a composição elementar das amostras de pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre substratos de vidro. Na imagem da primeira amostra, apresentada na figura 5.2(a), observa-se uma dispersão homogênea das nanopartículas, com características similares às de um filme fino cobrindo a superfície do vidro. Através dos espectros obtidos por EDS, apresentados na tabela 5.1, foi confirmada a presença de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), comprovando a correta composição das nanopartículas.

Substrato	Ti	O	Ni	C	Cl	Si	Ca	Na	Mg	Al	S	K
FR-4 (% Peso)	51,2	44,4	2,3	2,0	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Vidro (% Peso)	37,2	45,5	-	7,7	1,5	5,6	0,9	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1

Tabela 5.1: Análise EDS das amostras de  $\text{TiO}_2$  depositados em diferentes substratos.

Além do titânio e oxigênio, elementos advindos do substrato de vidro foram detectados, incluindo silício (Si), cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), enxofre (S) e potássio (K). Esses elementos são típicos das composições de vidro e estavam previstos na análise.

Contudo, também foi observada a presença de cloro (Cl) e carbono (C), que não fazem parte da composição esperada do vidro ou das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Esses elementos podem ser atribuídos a resíduos de ácido clorídrico e solventes utilizados durante a síntese e o preparo das amostras. A presença de cloro sugere sobras de HCl, enquanto o carbono pode ser oriundo de contaminantes orgânicos remanescentes após o processo de evaporação. A detecção desses elementos evidencia a necessidade de etapas adicionais de purificação para remover possíveis impurezas provenientes da preparação das amostras.

Na segunda amostra, apresentada na figura 5.2(b), onde as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram depositadas sobre o substrato de FR-4 com eletrodos ENIG (Ni/Au), a análise por EDS revelou uma dispersão homogênea das nanopartículas sobre toda a superfície do substrato e dos eletrodos. A uniformidade da distribuição das nanopartículas indica que o processo de deposição foi eficiente, garantindo uma cobertura uniforme tanto no substrato de FR-4 quanto nas áreas dos eletrodos metálicos.

Os espectros de EDS, com resultados apresentados na tabela 5.1 confirmaram a presença de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como componente principal. Além do  $\text{TiO}_2$ , foi detectada a presença de níquel (Ni), que faz parte da composição dos eletrodos ENIG (Ni/Au). A presença de carbono (C) também foi notada, sendo este proveniente do material do substrato FR-4, que é composto de uma matriz polimérica rica em carbono.

Por fim, assim como na primeira amostra, foi observada a presença de cloro (Cl), que provavelmente é um resíduo remanescente da síntese das nanopartículas, possivelmente derivado de reagentes utilizados no processo de produção das nanopartículas. Diferente da primeira amostra, nenhuma impureza adicional foi detectada, o que sugere que o processo de deposição não introduziu novos contaminantes.

### 5.1.2 Compósito $\text{TiO}_2$ /MWCNT

A partir das imagens obtidas das figuras 5.3 e 5.4 e 5.5, observa-se em detalhe a distribuição das nanoestruturas de pontos quânticos e nanotubos sobre a superfície dos substratos.

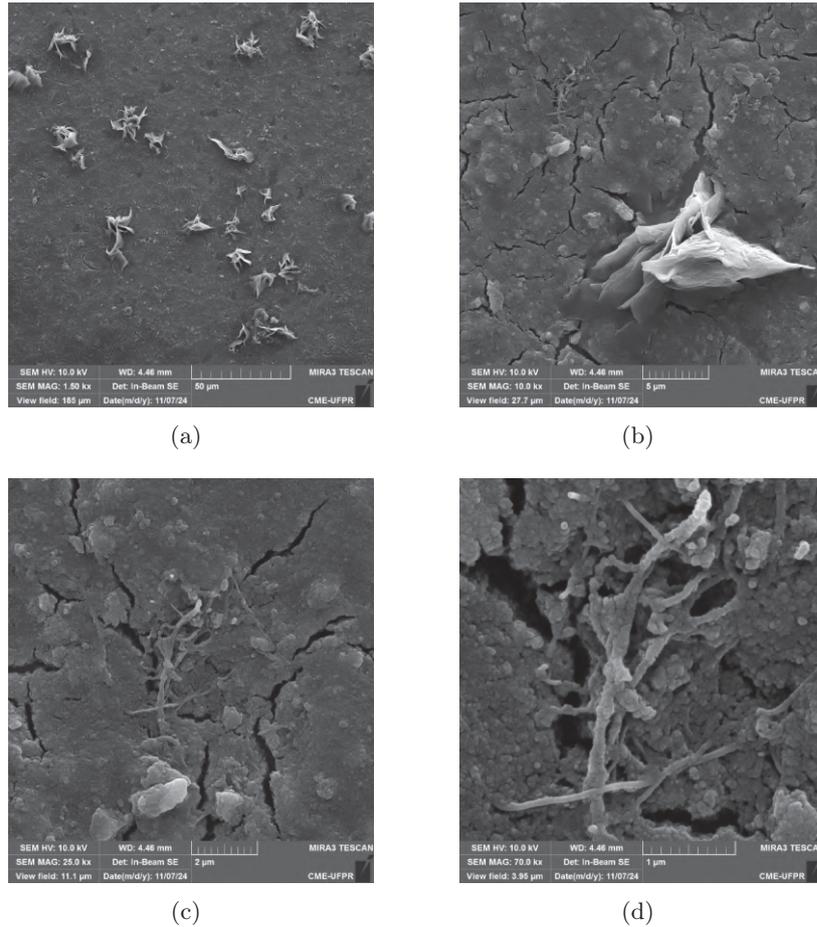


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfície de amostra de composto  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  sobre substrato de silício com ampliação de a) 1,5 mil, b) 10 mil e c) 25 mil e d) 70 mil vezes.

Sob uma ampliação de 70 mil vezes (figura 5.3(d)), é possível observar claramente a presença de aglomerados formados por pontos quânticos cravejados ao longo dos nanotubos, indicando cobertura de toda a superfície disponível. Este padrão de cobertura dos pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  sobre os MWCNT é ideal para a eficiência da utilização dos nanotubos como caminhos para transporte das cargas derivadas das interações de  $\text{TiO}_2$  com os gases-alvo [42,87]. Sob o substrato de FR-4, em ampliação de 100 mil vezes (figura 5.4(d)), observa-se mais claramente a disposição das nanoestruturas e a cobertura sobre toda a superfície do substrato, incluindo os poros identificados.

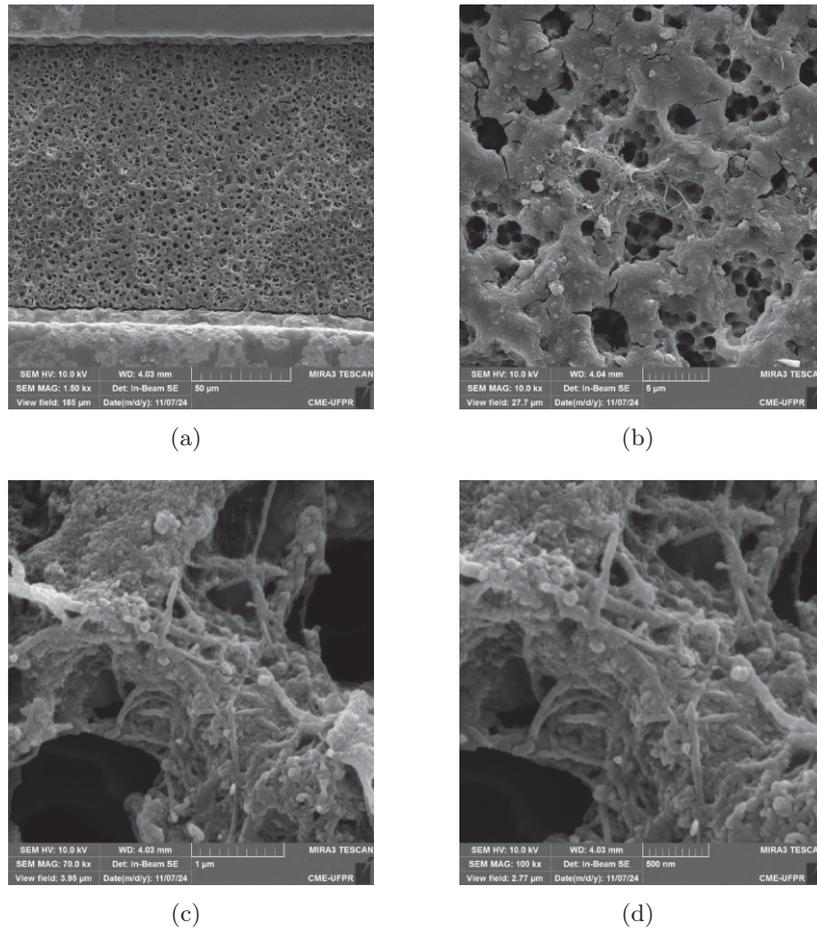


Figura 5.4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfície de amostra de composto  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  sobre substrato de FR-4 entre eletrodos interdigitados de ENIG com ampliação de a) 1,5 mil, b) 10 mil, d) 70 mil e e) 100 mil vezes.

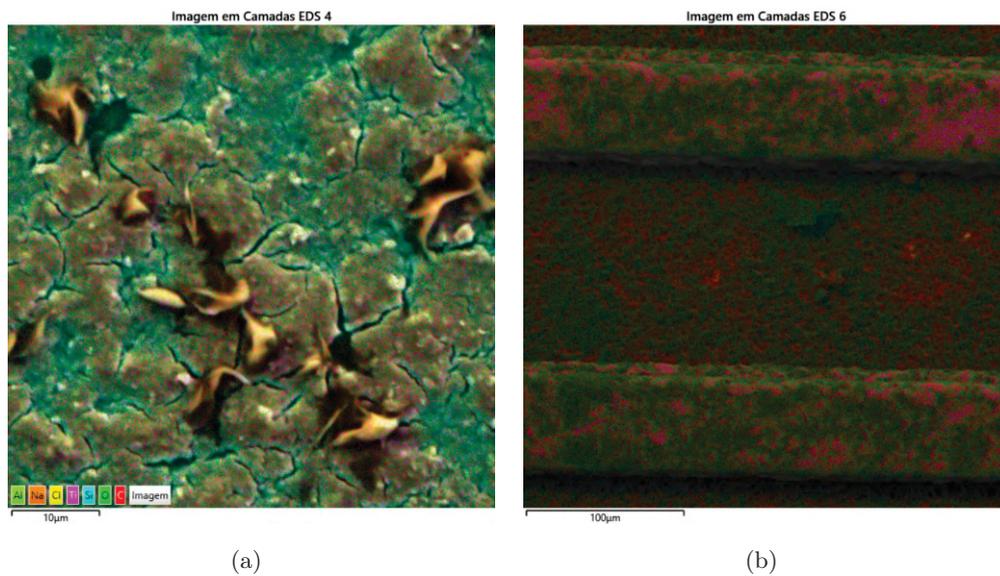


Figura 5.5: Imagens de mapeamento em área de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para amostra de composto  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  em  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  a) depositado em substrato de silício e b) em substrato de FR-4 com eletrodo interdigitado ENIG.

Já a partir dos resultados por EDS, apresentados na tabela 5.2 são identificados picos de Ti, O, C e Al em abundância. Estes elementos identificados corroboram com as composições elementares esperadas para o compósito de  $\text{TiO}_2/\text{A-MWCNT}$  com exceção de Al, elemento possivelmente advindo das amostras de nanotubos de carbono, as quais podem ter sofrido contaminação. Os demais elementos observados nos espectros apresentados são, possivelmente, advindos dos substratos.

Substrato	Ti	O	C	Au	Ni	Si	Cl	Na	Al
FR-4 (% Peso)	24,7	23,5	23,9	19,0	7,2	-	-	-	1,7
Silício (% Peso)	25,3	20,6	25,8	-	-	25,6	1,0	0,9	0,7

Tabela 5.2: Análise EDS das amostras de compósito depositados em diferentes substratos.

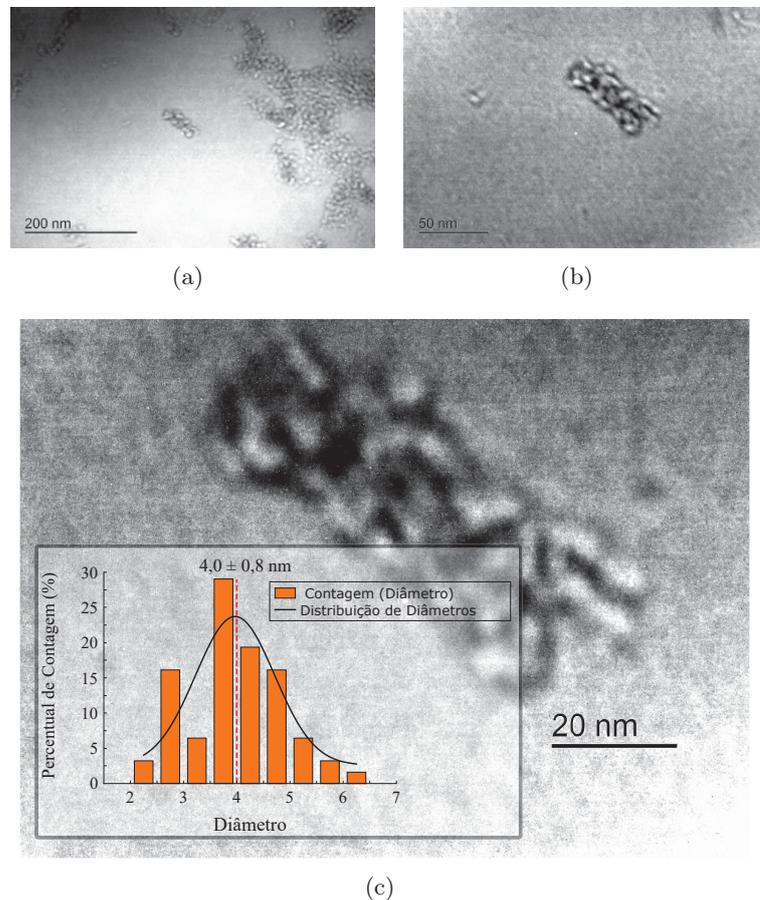


Figura 5.6: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de grupo de partículas com ampliação de a) 40 mil, b) 100 mil e c) 150 mil vezes em escala de 20 nm contando com distribuição percentual de contagem de diâmetros de partículas.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas em diferentes ampliações (40kx e 100kx nas figuras 5.6(a) e 5.6(b), respectivamente) mostraram uma dispersão homogênea das nanopartículas ao longo da grade,

sem a formação de grandes áreas vazias ou aglomerados macroscópicos. Contudo, ao aumentar a magnificação, foi possível observar que as nanopartículas tendem a se agrupar em aglomerados maiores, ainda mantendo uma distribuição espacial homogênea.

A partir de uma análise estatística, mostrada na figura 5.6(c), foi possível determinar o tamanho médio dos aglomerados de pontos quânticos. O diâmetro médio das partículas foi calculado em torno de  $4,0 \pm 0,8\text{nm}$ , indicando uma distribuição relativamente uniforme de tamanhos, compatível com as propriedades esperadas para os pontos quânticos em dispersão.

### 5.3 Difração de Raios X

Na figura 5.7, é apresentado o padrão de difração obtido para amostras de pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  onde é observada a presença clara dos picos característicos da fase anatase, indicando ser essa a fase cristalina majoritária presente nas amostras sintetizadas. Além disso, um padrão difuso, semelhante ao de uma amostra amorfa, foi registrado, o que é esperado devido ao pequeno tamanho das nanopartículas e às diversas orientações cristalográficas presentes. Esses resultados confirmam que as amostras apresentam a estrutura anatase com um grau de desordem estrutural típico de pontos quânticos.

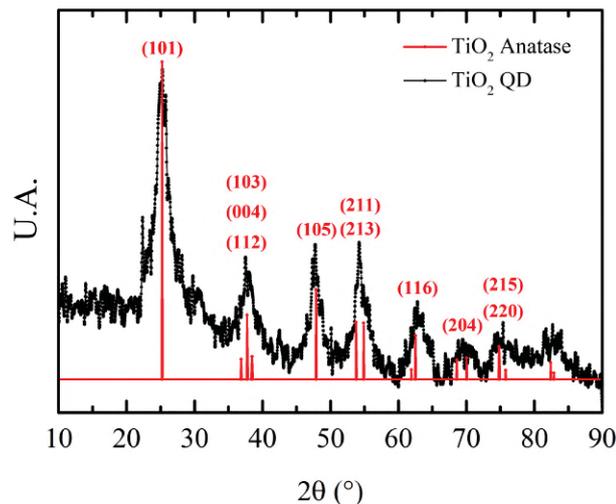


Figura 5.7: Gráfico de difração de raios X (DRX) mostrando contagem (em unidade arbitrária) em função do ângulo de varredura  $2\theta$  para a amostra de pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas. Os picos característicos da fase anatase (em vermelho) do  $\text{TiO}_2$  são indicados para comparação, confirmando a presença da fase anatase na amostra sintetizada.

## Capítulo 6

# Caracterizações Elétricas de Sensores

Neste capítulo, são apresentados os resultados da caracterização elétrica de sensores baseados em dois materiais: pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  e compósitos de pontos quânticos com nanotubos de carbono multicamada dopados com nitrogênio e recozidos (A-MWCNT). Foram conduzidas medidas de EIE, para investigar as propriedades dielétricas, mecanismos de transporte de carga e medidas de resposta temporal de impedância, para monitorar a dinâmica de adsorção e dessorção de umidade relativa e álcoois (metanol, etanol e isopropanol) em diferentes condições de umidade.

### 6.1 Resultados para Umidade

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para sensores de umidade baseados em pontos quânticos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e misturas com diferentes concentrações de nanotubos de carbono multicamada (MWCNT). O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de MWCNT nas propriedades de detecção de umidade, comparando o desempenho do  $\text{TiO}_2$  puro com misturas contendo diversas proporções de MWCNT.

#### 6.1.1 Resposta à Umidade: $\text{TiO}_2$ Puro vs. Misturas com MWCNT

Os sensores foram expostos a diferentes níveis de umidade relativa (UR) e suas respostas foram registradas. As figuras 6.1 e 6.2 apresentam as curvas de Nyquist (item a), Bode (item b), variações relativas em função da frequência (item c) e variação de umidade relativa em resposta à umidade relativa (item c) dos sensores com  $\text{TiO}_2$  puro e para compósito 1:1 respectivamente.

A partir dos dados obtidos pelos gráficos de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) apresentados nas figuras 6.1(a) e 6.1(b), foram calculadas as variações relativas em função de frequência e variação de umidade para o dispositivo de  $\text{TiO}_2$  puro, resultando nas curvas apresentadas pelas figuras 6.1(c) e 6.1(d). Já para as respostas a umidade do compósito em proporção 1:1, apresentadas nas figuras 6.2(a) e 6.2(b), as variações relativas são apresentadas nas figuras 6.2(c) e 6.2(d).

A partir das respostas relativas em função da variação de umidade foram calculadas as sensibilidades dos sensores de  $\text{TiO}_2$  puro e compósito em função da frequência de operação segundo os referenciais mostrados pela equação 31. O cálculo da sensibilidade baseou-se na variação da impedância imaginária linearizada em função da umidade relativa, a qual demonstra

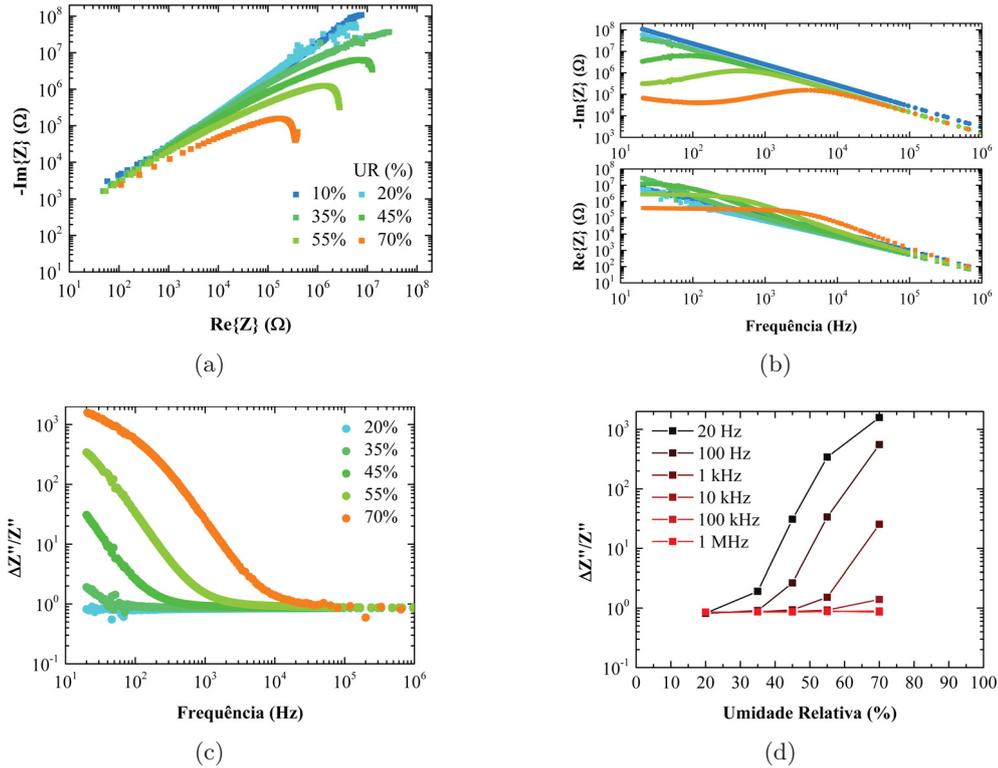


Figura 6.1: Respostas do sensor de pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  puro para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 10% UR.

maior variação, em resposta às mudanças de umidade considerando a variação relativa da resposta para a base  $\Delta Z'' = (Z''_0 - Z'') / Z''$  onde a figura 6.3 apresenta os resultados obtidos.

Ao observar o gráfico de sensibilidade, é possível notar que a adição de nanotubos de carbono multicamadas ao compósito de  $\text{TiO}_2$  resultou em um aumento significativo da sensibilidade em relação ao sensor de  $\text{TiO}_2$  puro. Em particular, verificou-se que a sensibilidade foi ampliada de 26% em 20 Hz (onde menores frequências apresentam maior sensibilidade pois se adéquam ao movimento de espécies carregadas de moléculas) até cerca de 1300% a 10 kHz (onde, devido à frequência, observa-se movimento predominante de elétrons), o que indica que a presença dos nanotubos de carbono aumenta a resposta do sensor às variações de umidade, tornando-o mais eficiente em ambientes úmidos. Esse aumento de desempenho pode estar relacionado à modificação nas propriedades de condução elétrica, relacionadas ao aumento de caminhos de condução para as cargas através dos nanotubos adicionados e à maior interação com as moléculas de água proporcionada pela estrutura do compósito [42, 43].

Observando os resultados obtidos, nota-se que a adição de nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT) aos pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  resulta em um aumento expressivo da sensibilidade do sensor para diferentes níveis de umidade relativa. Esse comportamento reforça a relevância dos nanotubos de carbono no papel de canais condutores de cargas e proporciona o aumento da resposta do sensor. No entanto, a eficiência dessa contribuição depende da concentração de MWCNT na matriz de  $\text{TiO}_2$ . A presença excessiva ou insuficiente de nanotubos pode

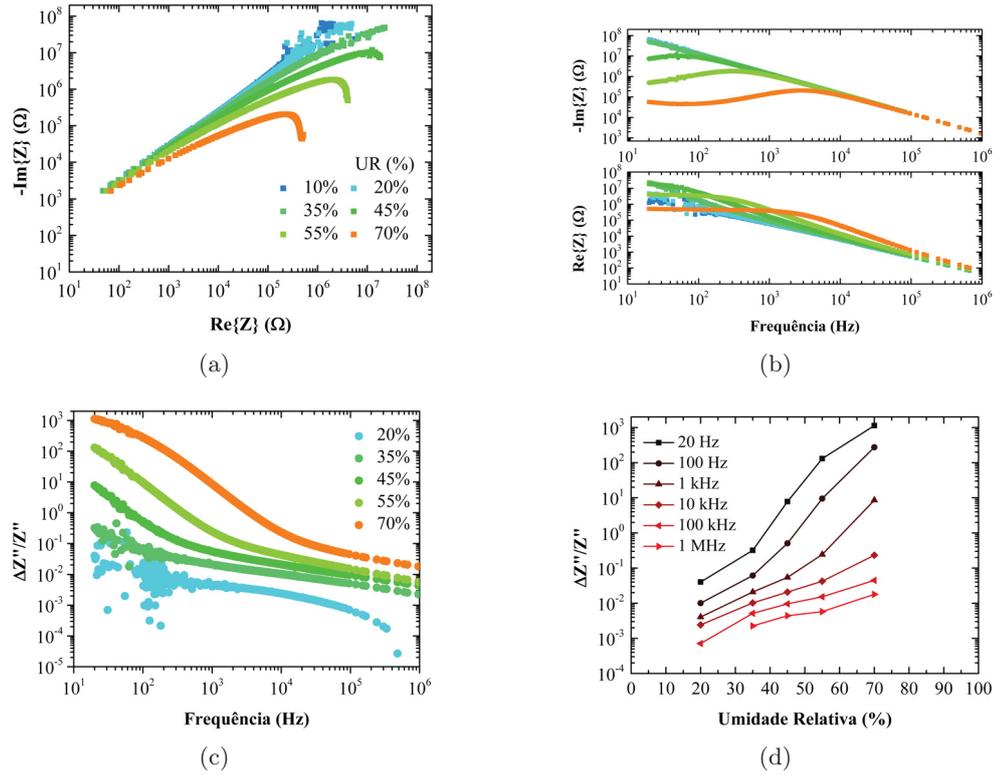


Figura 6.2: Respostas do sensor baseado em composto de pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de carbono multicamada (A-MWCNT) em proporção de volume 1:1 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 10% UR.

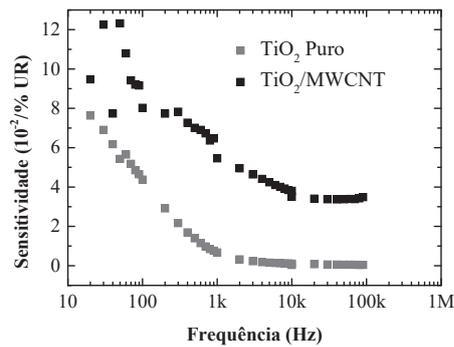


Figura 6.3: Gráficos de sensibilidade obtidos a partir de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) comparando o desempenho de dois sensores: um composto por pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  puro e outro por um composto de  $\text{TiO}_2$  com nanotubos de carbono multicamadas (proporção 1:1 de volume).

comprometer o desempenho, sugerindo que existe uma proporção ideal entre  $\text{TiO}_2$  e MWCNT que maximiza a sensibilidade à umidade. Diante disso, análises mais aprofundadas sobre a concentração do composto foram avaliadas para identificar a fração de MWCNT que fornece a maior resposta, otimizando a interação dos pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$  com as moléculas de água.

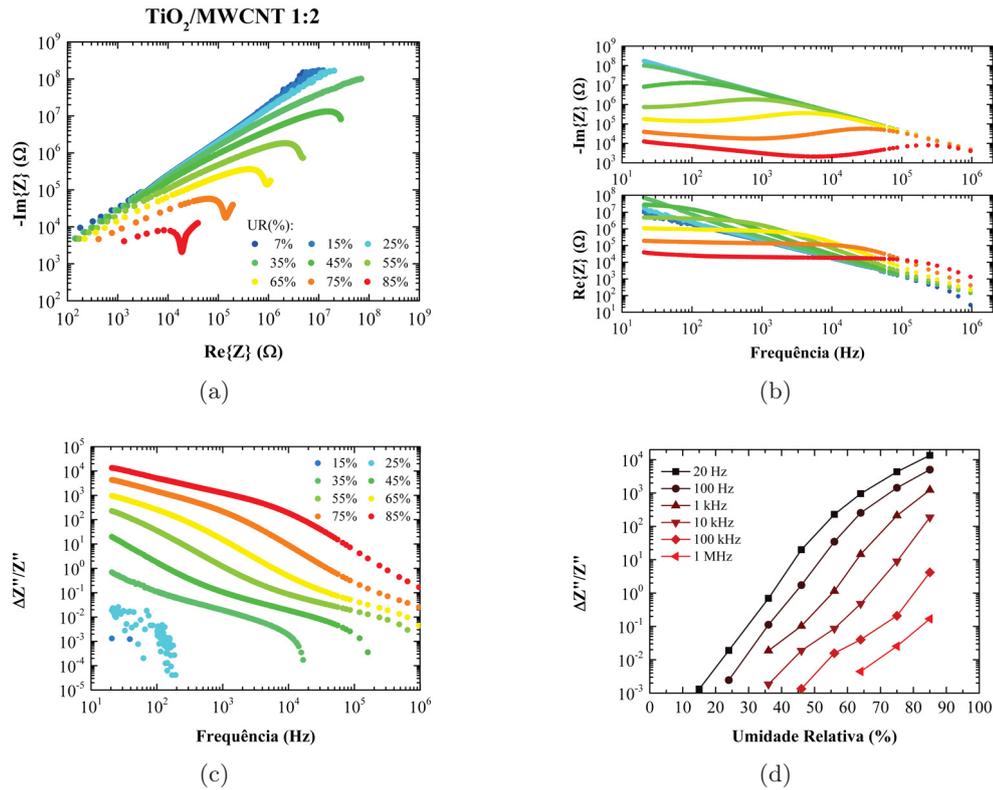


Figura 6.4: Resposta do sensor baseado em compósito de proporção 1:2 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 7% UR.

Os resultados dos gráficos apresentados nas figuras [6.2](#), [6.4](#) e [6.5](#) conferem a caracterização dos dispositivos para três diferentes proporções do compósito  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  (1:1, 1:2 e 1:3) e mostram o comportamento padrão de cada uma dessas proporções. Para cada uma dessas proporções, foram fabricados e testados, no mínimo, quatro dispositivos replicados, garantindo a reprodutibilidade e confiabilidade dos dados experimentais. As estatísticas relacionadas, que incluem o cálculo da média e desvio padrão das respostas obtidas, serão avaliadas de forma mais detalhada nas subsequentes análises de sensibilidade.

A análise do gráfico de resposta relativa da impedância imaginária em função da umidade relativa revela uma tendência linear mais acentuada no logaritmo da resposta para o dispositivo com a concentração  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  de 1:2, quando comparado às demais concentrações. Esse comportamento indica que o compósito na proporção 1:2 apresenta uma maior sensibilidade às variações de umidade, especialmente em faixas de umidade mais elevadas. Além disso, foi calculada a sensibilidade em função da frequência para as três concentrações de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ . Os valores obtidos para cada frequência, bem como a comparação entre as concentrações, estão dispostos na figura [6.6](#).

A análise do gráfico de sensibilidade para as três diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  mostra que a proporção 1:2 mantém-se com a maior sensibilidade ao longo de todo o intervalo de frequências analisado. Essa concentração apresentou uma resposta consistente

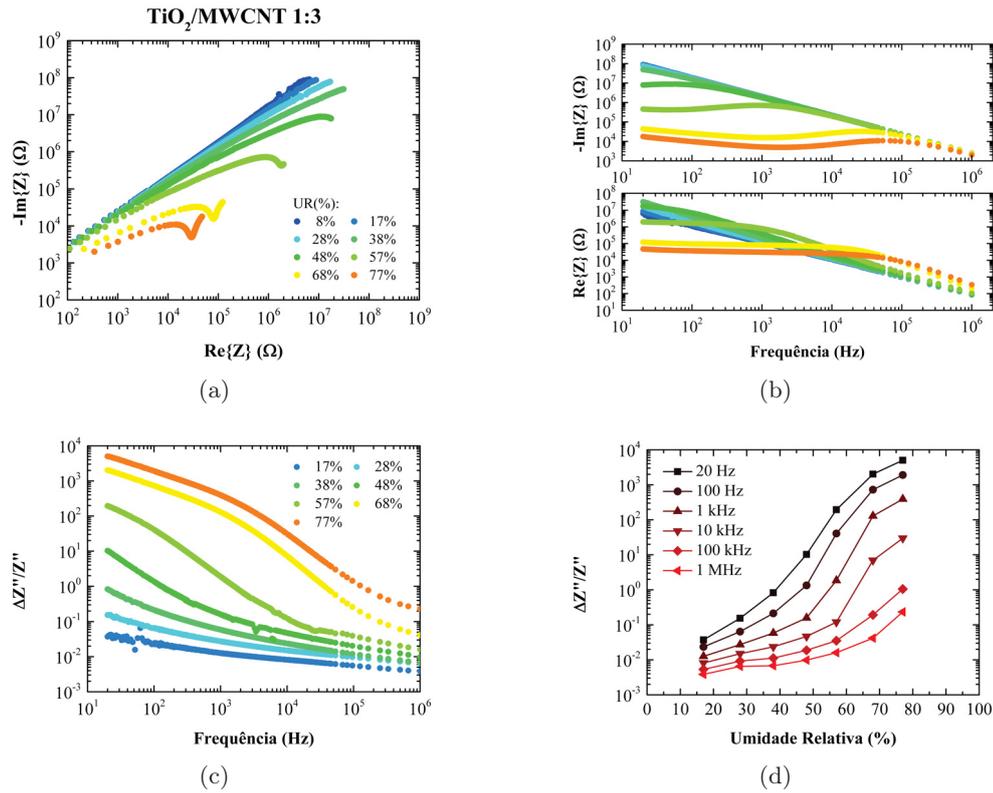


Figura 6.5: Resposta do sensor baseado em compósito de proporção 1:3 para diferentes níveis de umidade relativa: (a) Gráficos de Nyquist destacando o comportamento de impedância; (b) Gráficos de Bode para as componentes imaginária e real da impedância; (c) Resposta relativa da impedância imaginária em função da frequência para diferentes níveis de umidade relativa; (d) Resposta relativa em função da umidade relativa para diferentes frequências de operação. As variações relativas foram calculadas tomando como referência a resposta a 8% UR.

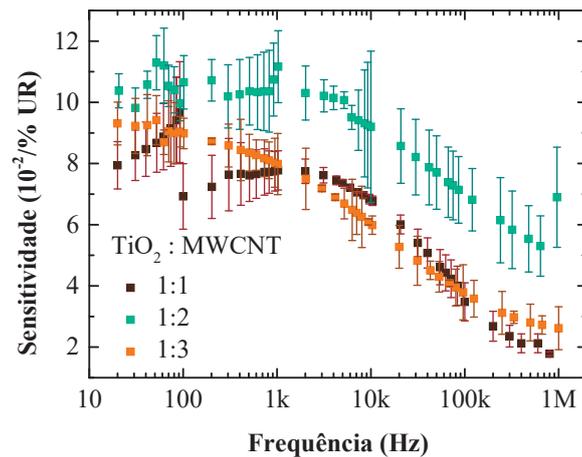


Figura 6.6: Gráficos de sensibilidade em função de frequência de operação obtidos o desempenho de diferentes proporções de compósito  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ .

e significativamente superior em comparação com as outras proporções, indicando uma maior eficiência na detecção de variações de umidade relativa. Ademais, a reprodutibilidade dos dados para a concentração 1:2 foi obtida, com variações pequenas entre os dispositivos replicados, o

que reforça sua robustez e confiabilidade para aplicações práticas. As outras proporções, embora apresentem sensibilidade, não atingem o mesmo desempenho do compósito na proporção 1:2, especialmente em frequências mais altas, onde essa diferença torna-se ainda mais evidente. Esse fato pode ser atribuído à relação entre a concentração do compósito e a maximização da resposta, a qual indica qual a concentração de nanotubos em razão aos pontos quânticos que maximiza o transporte de cargas advindas das interações entre umidade e o material ativo.

### 6.1.2 Análise de Circuitos Equivalentes

Com base nos resultados anteriores, em que a concentração  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  de 1:2 apresentou a maior sensibilidade e reprodutibilidade para detecção de umidade relativa, torna-se relevante realizar uma análise de circuitos equivalentes para entender os mecanismos de transporte de carga e comportamento eletroquímico do sensor. A modelagem por meio de circuitos equivalentes permite descrever de forma mais detalhada os processos de condução e polarização no material, associando os parâmetros do circuito (como resistências, capacitâncias e elementos constantes de fase) às características físicas dos sensores.

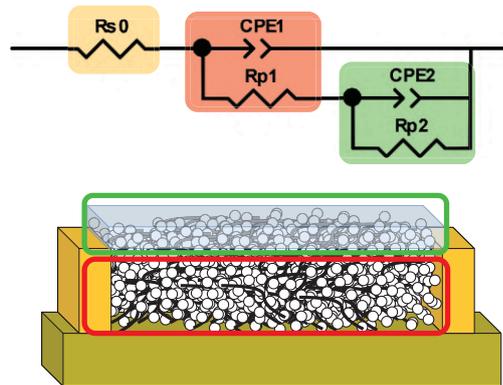


Figura 6.7: Esquema do circuito equivalente. A resistência em amarelo representa o sistema de medida e contatos elétricos; o CPE com resistência em vermelho refere-se ao compósito  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ , representando condução e polarização; o CPE com resistência em verde indica a camada de condução de moléculas de água adsorvidas, refletindo a interação com a umidade.

Para a concentração 1:2, foi ajustado um circuito equivalente baseado nos gráficos de Nyquist e Bode, figura 6.4, que reflete o comportamento capacitivo predominante em baixas frequências e a transição para um comportamento resistivo em frequências mais altas. A figura 6.7 ilustra o circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento eletroquímico da camada sensível e superfície de interação do sensor com a concentração  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  de 1:2.

Em seguida, a figura 6.8 apresenta um gráfico de Nyquist, comparando os dados experimentais com a simulação teórica obtida do circuito equivalente. A concordância entre os dados demonstra que o circuito proposto descreve adequadamente o comportamento do sensor sob diferentes níveis de umidade relativa. Por fim, a figura exibe um gráfico de barras que ilustra a relação entre os principais parâmetros do circuito equivalente (resistência, CPE, etc.) para a concentração 1:2. Esse gráfico permite uma comparação visual dos valores extraídos para cada parâmetro.

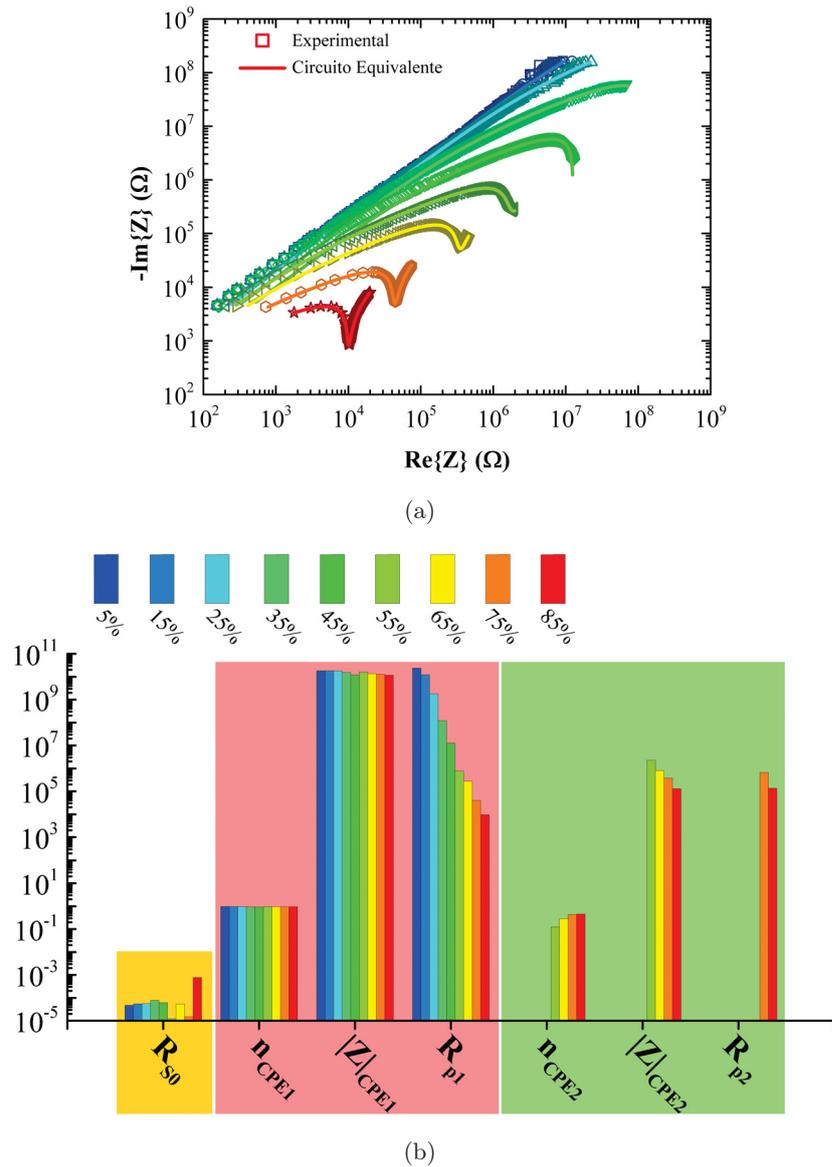


Figura 6.8: Gráficos comparativos da análise de circuitos equivalentes para a resposta do sensor à umidade relativa. Na figura a) gráfico de Nyquist comparando os dados experimentais (pontos) com as curvas ajustadas do circuito equivalente (linhas), demonstrando a boa concordância entre os valores teóricos e experimentais. Na figura à direita, gráfico de barras mostrando os valores dos principais componentes do circuito equivalente, incluindo resistências e elementos de fase constante, permitindo uma visualização clara da contribuição de cada parâmetro para a modelagem do comportamento eletroquímico do sensor.

A análise dos parâmetros do circuito equivalente apresentados na figura 6.8 revela detalhes importantes sobre os mecanismos de condução e adsorção no sensor baseado em  $\text{TiO}_2/\text{A-MWCNT}$  em diferentes níveis de umidade relativa (UR). O modelo utilizado reflete a contribuição de dois componentes principais: a matriz sensora do compósito e a camada de água adsorvida.

Os parâmetros associados à matriz sensora ( $\text{CPE}_1$  e  $R_{p1}$ ), representados pelo circuito em vermelho, mostram que a condutividade do compósito é fortemente influenciada pela adsorção de moléculas de água. A resistência paralela ( $R_{p1}$ ) apresenta uma redução de até seis ordens de magnitude entre 5% e 85% de UR, indicando um aumento expressivo na condução elétrica devido à interação das moléculas de água com vacâncias de oxigênio e outros defeitos na superfície do

TiO<sub>2</sub>. Esses sítios promovem a dissociação das moléculas de água, gerando espécies iônicas que facilitam a condução por hopping de prótons [62,66].

Por outro lado, os parâmetros capacitivos ( $|Z|_{CPE_1}$  e  $n_{CPE_1}$ ) permanecem praticamente constantes, sugerindo que as características capacitivas intrínsecas do compósito não são significativamente afetadas pela variação de umidade. Isso indica que o comportamento do sensor neste regime é dominado pela resistência à transferência de carga no material.

A segunda malha do circuito equivalente ( $CPE_2$  e  $R_{p_2}$ , destacada em verde) representa os processos de condução na camada de água adsorvida, que se tornam mais relevantes em UR acima de 55%. Com o aumento da umidade, o expoente  $n_{CPE_2}$  aproxima-se de 1, indicando a transição de um comportamento predominantemente resistivo para um comportamento capacitivo, associado à maior conectividade molecular na camada de água [7,66,81]. Paralelamente, a diminuição em uma ordem de magnitude no módulo  $|Z|_{CPE_2}$  sugere a formação de caminhos contínuos de condução iônica por meio do mecanismo de Grotthuss [65,73,96].

Embora a resistência  $R_{p_2}$  seja pouco expressiva em baixos níveis de umidade, ela apresenta uma redução significativa em altas UR, corroborando a contribuição da camada de água adsorvida para a condução elétrica. Esse efeito reflete o aumento da densidade de prótons móveis na rede de moléculas de água adsorvidas [96].

Os resultados obtidos refletem a atuação conjunta de dois mecanismos: a condução na matriz do compósito, governada por processos de adsorção química em baixas UR, e a condução na camada de água adsorvida, que se torna predominante em altas UR. Em baixos níveis de umidade, a dissociação de moléculas de água nos sítios ativos do TiO<sub>2</sub> gera prótons que migram entre grupos hidroxila, enquanto em condições de alta umidade, a formação de uma camada quase líquida permite a condução eficiente por transferências de prótons nas redes de moléculas de água [9,62,96-98].

A análise dos parâmetros do circuito equivalente demonstra que o sensor possui alta sensibilidade à umidade devido à redução expressiva de  $R_{p_1}$  e  $R_{p_2}$  com o aumento da UR. Essa característica é reforçada pela estabilidade das propriedades capacitivas do compósito e pela contribuição significativa da camada de água adsorvida em altos níveis de UR. Esses comportamentos estão alinhados com o esperado para sensores de umidade baseados em TiO<sub>2</sub>/MWCNT, confirmando sua eficácia em aplicações práticas de detecção de umidade.

### 6.1.3 Resposta temporal do sensor de proporção 1:2

Nesta subseção, é analisada a resposta temporal do sensor com a proporção TiO<sub>2</sub>/MWCNT de 1:2, utilizando medidas de impedância realizadas em duas frequências escolhidas nos extremos de operação: 100 Hz e 15 kHz. Essas frequências foram selecionadas com o objetivo de observar o comportamento dinâmico do sensor em diferentes condições de condução e polarização, permitindo a obtenção de parâmetros essenciais para sua caracterização, tais como sensibilidade e curva de calibração, limites de detecção, além dos tempos de resposta e recuperação.

#### 6.1.3.1 Resultados do Dispositivo 1

As figuras [6.9] e [6.10] apresentam os resultados obtidos para o Dispositivo 1 nas frequências de 100 Hz e 15 kHz, dispostos em pares. Esses gráficos mostram o comportamento temporal do sensor em resposta às variações de umidade relativa, permitindo observar as diferenças de

resposta entre as duas frequências de operação e o tempo necessário para o sensor estabilizar. A análise desses dados fornece uma base para a obtenção dos parâmetros de sensibilidade, curva de calibração, limites de detecção, bem como tempos de resposta e recuperação.

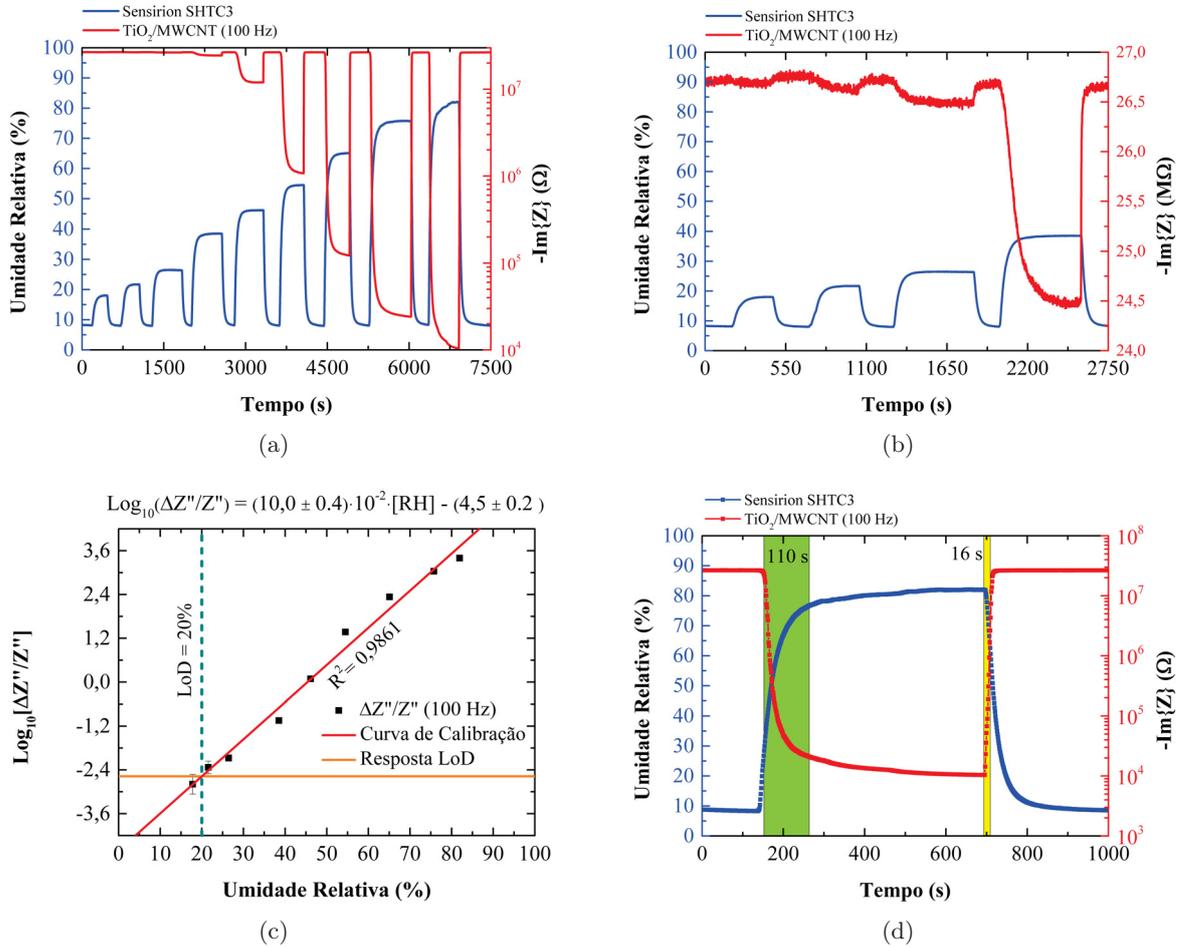


Figura 6.9: Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 1 composto da matriz  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 100 Hz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.

Observa-se uma tendência exponencial nas respostas do sensor em função da umidade relativa para ambas as frequências testadas (100 Hz e 15 kHz). No entanto, a maior variação na resposta ocorre em níveis de umidade relativa mais baixos para a frequência de 100 Hz, enquanto para 15 kHz a maior variação é observada em níveis mais elevados de umidade. Esse comportamento indica que a frequência de operação pode influenciar significativamente a sensibilidade do sensor a diferentes faixas de umidade.

Em ambas as frequências, notou-se um acúmulo de adsorção de moléculas de água nas camadas superficiais do sensor, uma vez que as respostas não retornam exatamente aos valores iniciais após os ciclos de umidade. Apesar disso, as sensibilidades obtidas em ambas as frequências são próximas, de acordo com os valores discutidos anteriormente na análise de

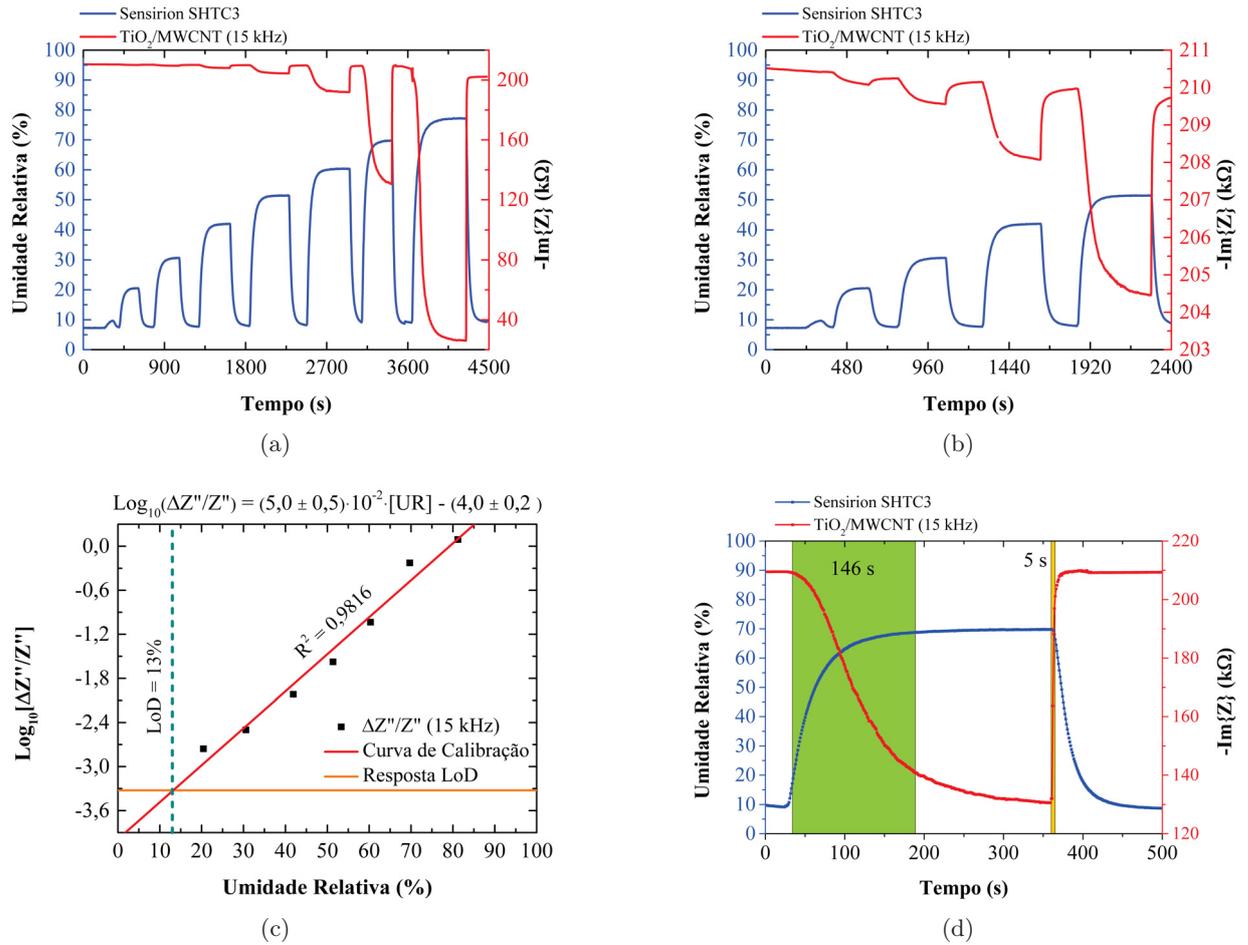


Figura 6.10: Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 1 composto da matriz  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 15 kHz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.

resultados de EIE.

No entanto, os limites de detecção do sensor diminuem ligeiramente com a frequência, variando de 20% em 100 Hz para 13% em 15 kHz. Esse fato indica que a diminuição do ruído do sinal em razão do aumento da frequência de operação do sensor pode ser ajustada para detectar diferentes faixas de umidade com alta precisão, apenas controlando a frequência de operação. Por fim, os tempos de resposta e recuperação são semelhantes nas duas frequências, com destaque para os tempos de recuperação de 16 s e 5 s para 100 Hz e 15 kHz respectivamente, valores expressivos que reforçam o potencial do sensor em aplicações que requerem rápidas respostas a variações de umidade.

### 6.1.3.2 Resultados do Dispositivo 2

De forma análoga, as figuras 6.11 e 6.12 exibem os resultados para o Dispositivo 2, também nas frequências de 100 Hz e 15 kHz. Novamente, os gráficos são apresentados em pares,

facilitando a comparação direta com o comportamento observado no Dispositivo 1.

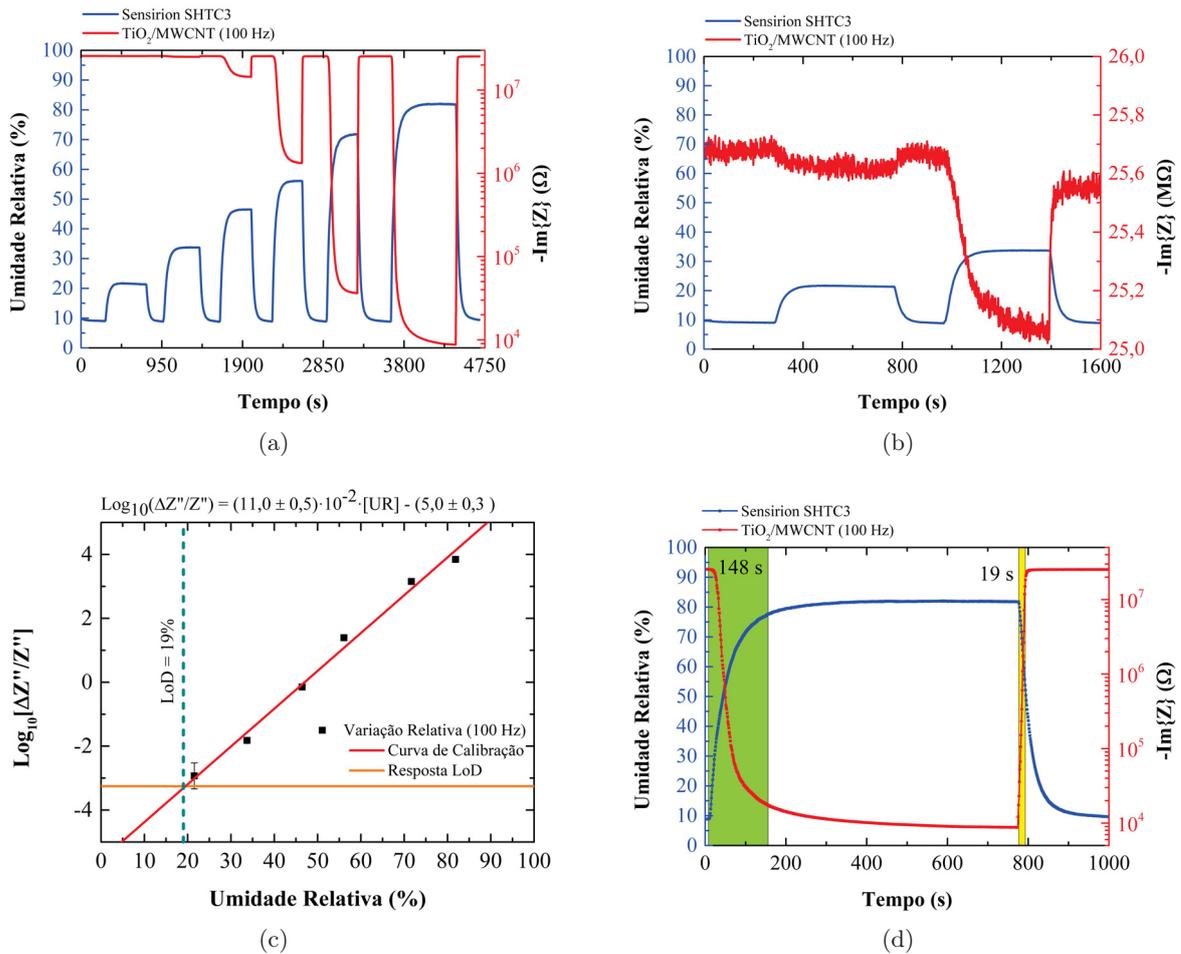


Figura 6.11: Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 2 composto da matriz  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 100 Hz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.

Para o Dispositivo 2, observaram-se as mesmas tendências de curvas exponenciais nas respostas às variações de umidade, bem como as relações entre a frequência de operação e os diferentes níveis de umidade. As sensibilidade dos dispositivos foram similares em frequências equivalentes, confirmando a consistência na resposta de ambos os sensores. De maneira semelhante, os limites de detecção para o Dispositivo 2 também foram próximos aos observados no Dispositivo 1, reforçando a estabilidade do desempenho em diferentes faixas de umidade.

Um ponto digno de nota é o tempo de recuperação do Dispositivo 2, que ao retornar de um nível de umidade de quase 80% para 10%, levou cerca de 6 segundos em 15 kHz, um valor próximo ao observado no Dispositivo 1. Esse resultado ressalta a importância de avaliar o comportamento dinâmico de cada sensor individualmente, embora as semelhanças entre os dispositivos prevaleçam.

Esses resultados demonstram claramente a reprodutibilidade do comportamento dos

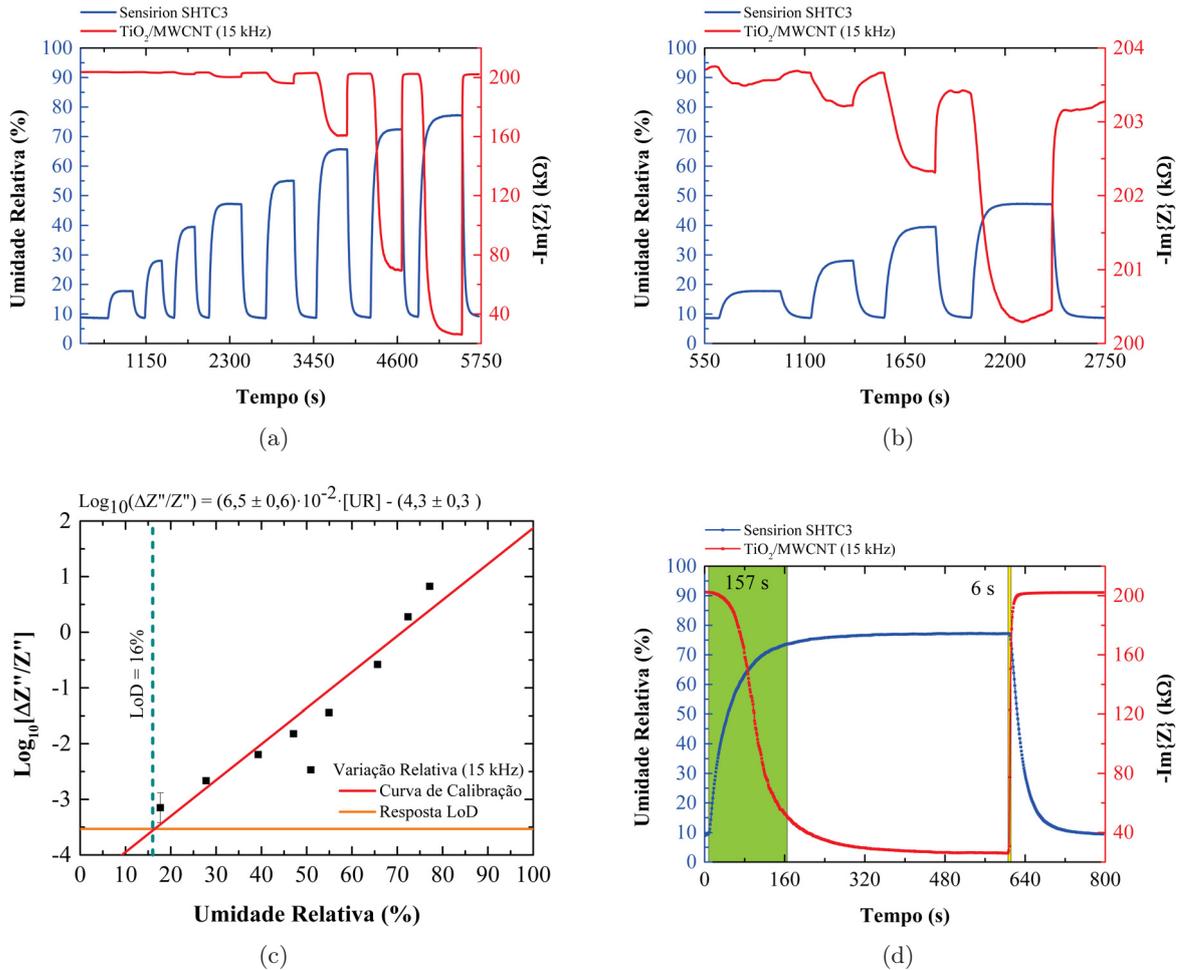


Figura 6.12: Gráficos referentes ao comportamento do dispositivo sensor 2 composto da matriz TiO<sub>2</sub>/MWCNT na proporção 1:2 operando em diferentes condições: (a) resposta temporal do sensor a 15 kHz para variações de umidade relativa; (b) ampliação da resposta em baixas umidades, destacando os detalhes que não podem ser observados no gráfico (a) devido à grande mudança de resposta; (c) cálculo da sensibilidade, curva de calibração e limite de detecção do sensor; (d) tempos de resposta e recuperação para o maior nível de umidade testado, mostrando a eficiência do sensor em reagir às variações de umidade. Curvas em vermelho correspondem a resposta do sensor proposto em comparação com as respostas de sensor comercial em azul.

dispositivos fabricados na proporção 1:2 de TiO<sub>2</sub>/MWCNT, com respostas consistentes tanto nas sensibilidade quanto nos limites de detecção, além de tempos de recuperação comparáveis, assegurando a confiabilidade do processo de fabricação e das propriedades dos sensores.

#### 6.1.4 Conclusão Parcial para Resposta a Umidade

A partir do estudo realizado sobre TiO<sub>2</sub> e suas misturas com nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT) para sensores de umidade, utilizando espectroscopia de impedância elétrica (EIE), observou-se que a mistura TiO<sub>2</sub>/MWCNT na proporção 1:2 apresentou a maior sensibilidade à umidade. Essa configuração demonstrou uma otimização do desempenho do dispositivo, sendo que a adição dos nanotubos de carbono indica o favorecimento da formação de caminhos de condução de carga entre os pontos quânticos de TiO<sub>2</sub>.

Os dispositivos testados apresentaram reprodutibilidade e comportamentos padroniza-

dos, conforme evidenciado pelos gráficos de sensibilidade, que incluíram barras de erro baseadas em testes realizados com ao menos quatro dispositivos. Para a frequência de operação de 10 kHz, o compósito 1:2 apresentou um aumento de sensibilidade de cerca de 1300% em relação às outras proporções.

O circuito equivalente utilizado para descrever o comportamento do sensor com a melhor concentração (1:2) foi capaz de ajustar com precisão o comportamento do material, permitindo observar uma redução da resistividade do compósito em até 6 ordens de grandeza. Esse resultado corrobora a hipótese de aperfeiçoamento das propriedades elétricas dos pontos quânticos de  $\text{TiO}_2$ , conforme discutido nas seções de revisão teórica.

Nas medições temporais realizadas em diferentes níveis de umidade e frequências de 100 Hz e 15 kHz, observou-se que as sensibilidades, calculadas a partir da linearização das respostas exponenciais, se mantiveram minimamente variáveis em função da frequência. Os valores foram de 0,1/%UR para 100 Hz e 0,06/%UR para 15 kHz, em concordância com os resultados obtidos através de EIE. Os tempos mínimos de resposta e recuperação foram de 110 segundos e 5 segundos, respectivamente, mostrando a eficiência do dispositivo sensor. A reprodutibilidade dos dispositivos foi comprovada pelas medições temporais realizadas em dois dispositivos semelhantes, os quais demonstraram respostas semelhantes. A tabela 6.1 reúne os dados obtidos e compara com dispositivos semelhantes presentes na literatura, demonstrando a competitividade dos dispositivos propostos.

	LoD	Sensibilidade	$T_{\text{resp/rec}}$	Referência
100 Hz	20%	$10^{0,1}/\%RH$	110 s / 16 s	Este estudo
15 kHz	13%	$10^{0,05}/\%RH$	146 s / 5 s	Este estudo
$\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$	11%	442 $\text{k}\Omega/\%RH$ a 100 Hz (A)	150 s / 150 s	[99]
MWCNT/ $\text{TiO}_2$ NP	10%	1.05 $\text{M}\Omega/\%RH$ a 100 Hz (A)	28 s / 13 s	[100]

Tabela 6.1: Propriedades de sensores com diferentes materiais em comparação com os resultados apresentados neste estudo. A:  $s = \Delta Z/\Delta RH$ .

## 6.2 Resultados para Álcoois Sob Diferentes Níveis de Umidade

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para a detecção de álcoois (etanol, isopropanol e metanol) em diferentes níveis de umidade, utilizando as mesmas metodologias empregadas nas medições de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) discutidas anteriormente. O comportamento dos sensores de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  (concentração 1:1, devido à menor resposta à umidade) foi analisado para cada álcool sob condições controladas de umidade relativa, com o objetivo de investigar o impacto das moléculas de álcool sobre as respostas de impedância do dispositivo.

As curvas de impedância Nyquist e Bode foram obtidas para cada composto, permitindo a análise detalhada das interações entre o sensor e os vapores de álcool em diferentes faixas de umidade. A partir dessas curvas, foram extraídas as sensibilidades dos sensores em função da frequência de operação. Além das análises de impedância, também foram realizadas medições temporais para verificar a resposta dos sensores ao longo do tempo quando expostos a cada tipo de álcool em diferentes concentrações de umidade.

Os resultados apresentados nesta seção incluem uma comparação das respostas dos sensores aos três álcoois testados, destacando as diferenças de comportamento de cada vapor em função da umidade e da frequência de operação e das sensibilidades obtidas. A caracterização temporal dos dispositivos será apresentada na subseção subsequente.

### 6.2.1 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Etanol sob Diferentes Níveis de Umidade

Para caracterizar a resposta dos dispositivos sensores de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na detecção de vapor de etanol, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) e medições de resposta temporal sob três níveis de umidade relativa controlada. A EIE foi utilizada para avaliar as variações de impedância associadas às interações entre o sensor e o vapor de etanol, com gráficos de Nyquist e Bode revelando como a umidade influencia a sensibilidade do dispositivo às diferentes concentrações de etanol.

Além disso, as medições de resposta temporal complementaram a caracterização, analisando o comportamento dinâmico dos sensores durante a exposição a diferentes concentrações de etanol nos mesmos níveis de umidade controlada. Essas medições proporcionaram uma visão detalhada da dinâmica de adsorção e dessorção do etanol na superfície sensora, bem como da estabilidade dos dispositivos.

#### 6.2.1.1 Análise de EIE

Para investigar a resposta do sensor de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  ao vapor de etanol em condições de umidade variável, foi selecionado um dispositivo com comportamento padronizado entre as amostras testadas. Esse dispositivo foi exposto a diferentes concentrações de vapor de etanol sob três níveis de umidade relativa: 12%, 49% e 80%. As respostas obtidas através de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) são apresentadas nas figuras 6.13, 6.14 e 6.15, respectivamente, para cada condição de umidade.

Os gráficos de EIE para diferentes níveis de umidade possibilitam a análise detalhada do efeito da umidade nas respostas do sensor ao etanol, fornecendo parâmetros importantes para avaliar o comportamento e a sensibilidade dos dispositivos em condições de operação com variações de umidade.

Observou-se das respostas em menor nível de umidade relativa (12%) apresentado na figura 6.13 que, em temperatura ambiente, o dispositivo sensor não apresentou resposta significativa ao aumento da concentração de vapor de etanol no intervalo de frequências estudado. Esse comportamento pode ser atribuído à alta ordem de impedância do dispositivo (cerca de  $10^{12}\Omega$ ), o que dificulta a observação de mudanças nas propriedades elétricas relacionadas à interação entre a superfície sensora e o vapor de etanol.

A alta impedância do dispositivo em condições de baixa umidade possivelmente limita a detecção de variações sutis na condução elétrica causadas pela adsorção de etanol em espécies de  $\text{O}_2^-$  (ads) (majoritárias) e  $\text{OH}^-$  (ads), predominantes nas condições de temperatura ambiente e baixa umidade relativa [9, 67, 70, 98]. As interações entre etanol e a superfície do  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  são insuficientes para promover uma resposta elétrica substancial ou um aumento significativo na condutividade, especialmente quando comparadas ao efeito da umidade, que facilita a formação de uma camada condutiva de moléculas de água. Assim, em baixa umidade, o etanol apresenta

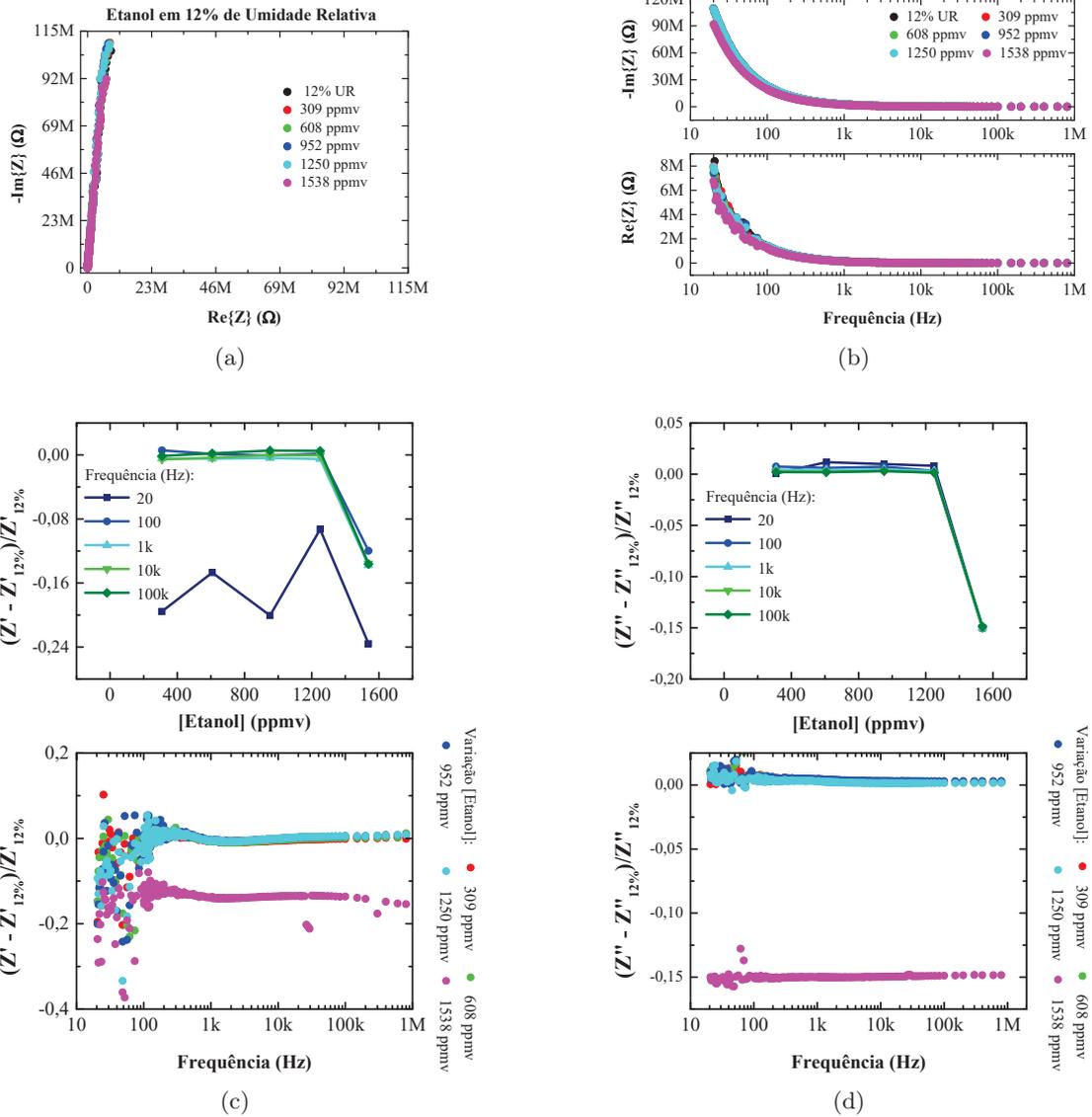


Figura 6.13: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 12% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

uma resposta elétrica limitada, sugerindo uma menor interação mensurável com a superfície sensora.

Ao elevar o nível de umidade relativa, observa-se nas respostas em 49% e 80% de umidade relativa, apresentadas nas figuras [6.14](#) e [6.15](#) respectivamente, que a curva de relaxação é deslocada em relação à frequência. Esse deslocamento se deve à interação com o vapor d'água, que reduz consideravelmente a ordem de impedância do dispositivo, permitindo que as variações nas propriedades elétricas associadas à interação superfície/vapor de etanol sejam detectadas em uma faixa mais ampla de frequências. Também observa-se que as respostas chegam a valores 2 até 7 vezes maiores que a resposta de referência nas maiores concentrações de etanol utilizadas [\[96\]](#).

Para compreender plenamente essa resposta, é essencial considerar dois fatores prin-

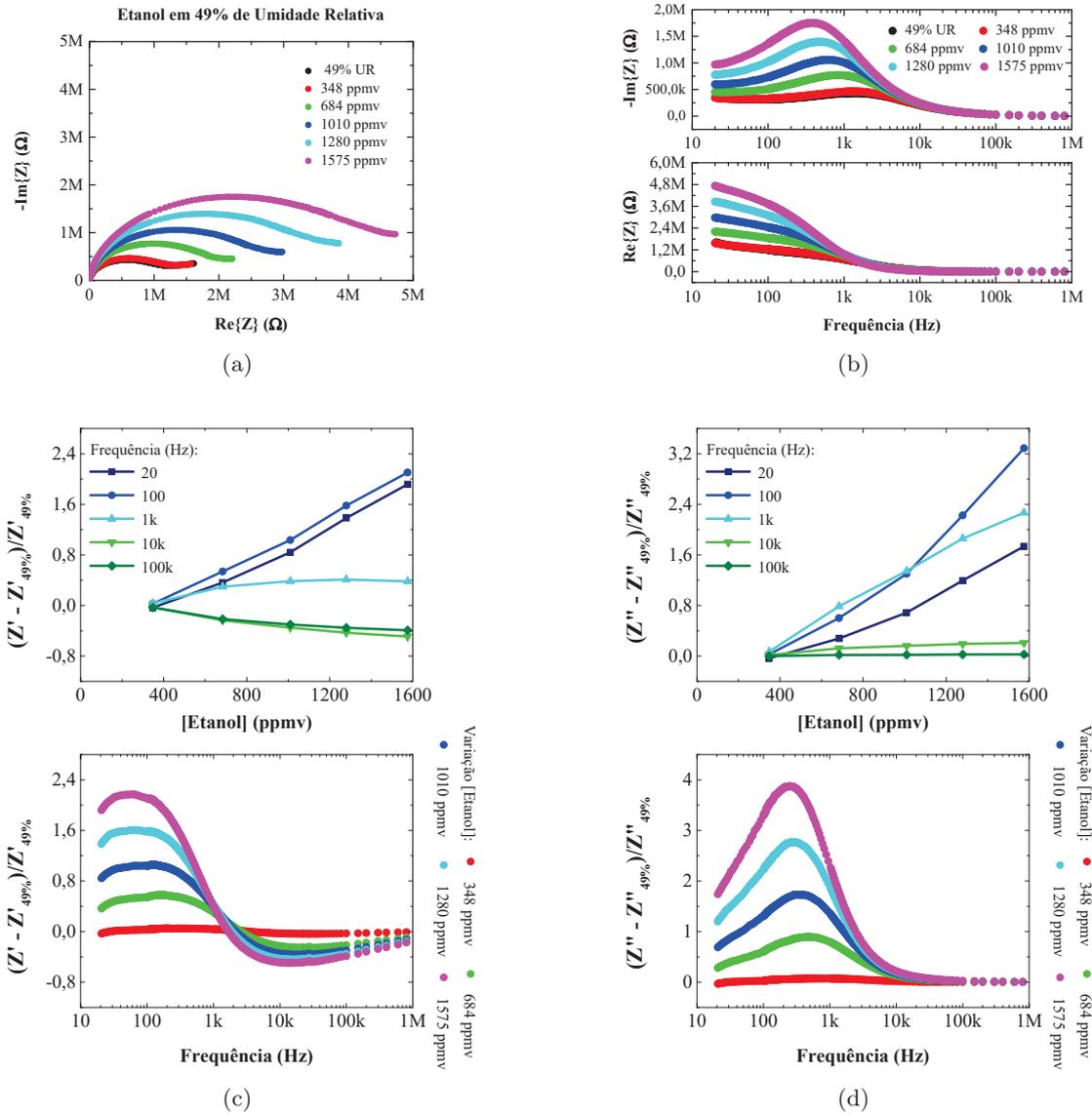


Figura 6.14: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 49% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

cipais: o deslocamento da relaxação das curvas de impedância e os efeitos interativos entre as moléculas adsorvidas de vapor d'água e de etanol. Esses efeitos podem ser competitivos ou dependentes. No caso de efeitos competitivos, as moléculas de vapor d'água e de etanol podem competir pelos mesmos sítios de adsorção na superfície sensora, alterando a resposta do dispositivo conforme o tipo de molécula predominante. Em uma interação dependente, a adsorção de moléculas de etanol pode depender da presença de uma camada previamente adsorvida de vapor d'água, facilitando a captura do etanol e, conseqüentemente, amplificando a resposta elétrica. Esta interação pode ser dada pela formação de íons  $\text{OH}^-$  os quais podem reagir com etanol, como o discutido em seções anteriores [9, 70, 96].

Esses resultados indicam que o comportamento do sensor em presença de etanol é am-

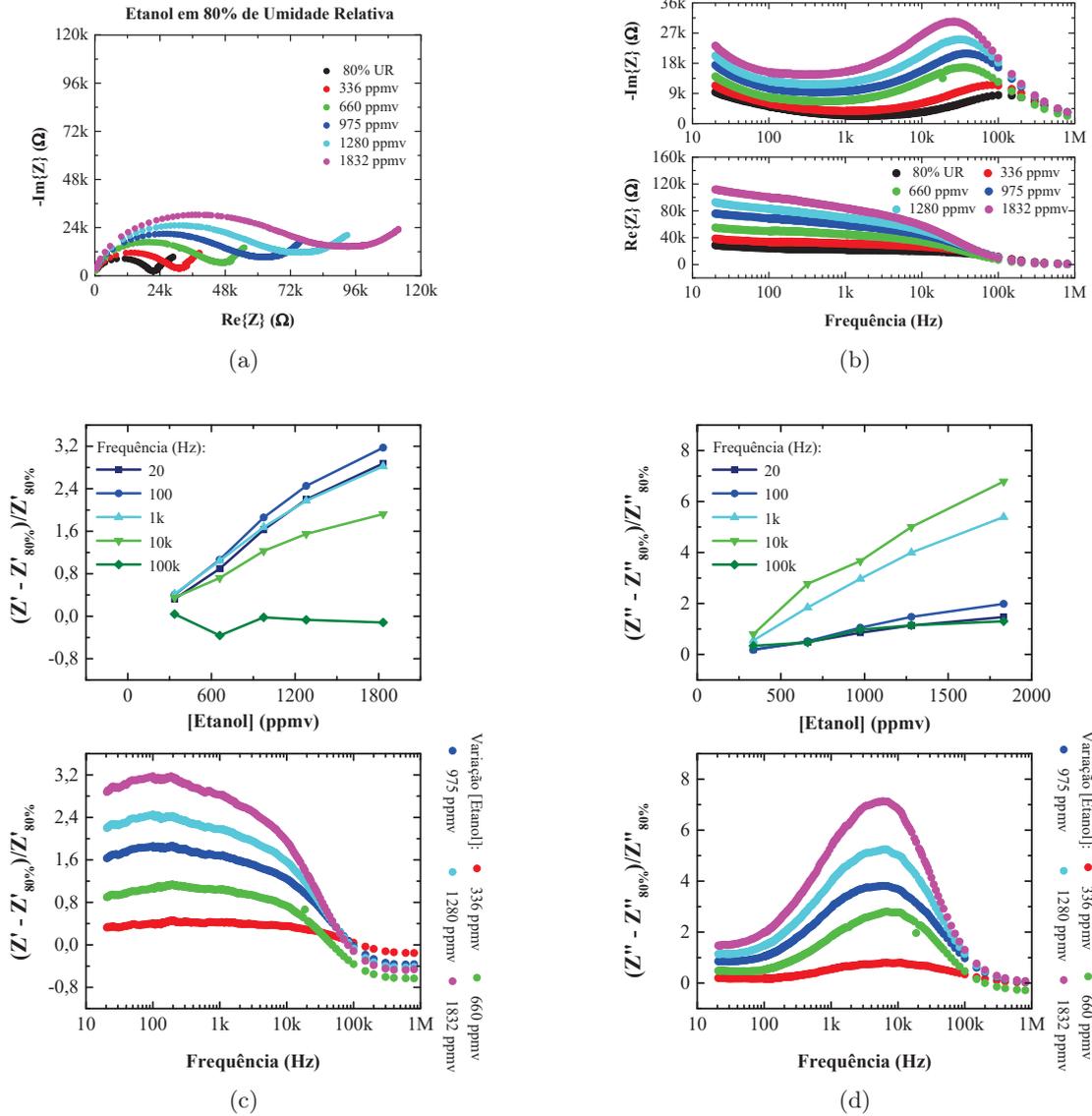


Figura 6.15: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 80% e diferentes concentrações de vapor de etanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de etanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

plificado pela umidade, sugerindo que a otimização do sensor para detecção de etanol deve considerar o efeito da umidade como um fator que potencializa a resposta e influencia a faixa de frequências de relaxação.

Nas curvas de impedância complexa (Nyquist) e nas representações de Bode (impedâncias real e imaginária), observou-se que o dispositivo responde de maneira distinta conforme a concentração de etanol e o nível de umidade. Para cada condição de umidade, as curvas indicam um aumento de sensibilidade com a concentração de etanol, refletido nas variações nos valores de impedância real e imaginária. Essas variações são mais pronunciadas conforme o aumento de umidade, onde as interações entre o vapor de etanol e a superfície do sensor se intensificam, resultando em uma resposta mais significativa.

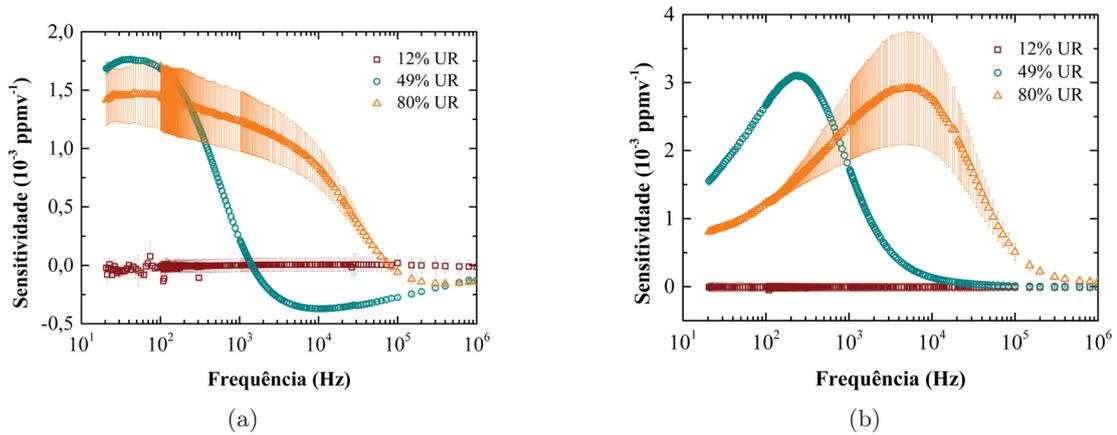


Figura 6.16: Gráficos de sensibilidade a vapor de etanol em função da frequência para três níveis de umidade: 12%, 49% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.

Com base nos resultados obtidos das análises de espectroscopia de impedância elétrica (EIE), foram produzidas curvas de sensibilidade real e imaginária em função da frequência para os três níveis de umidade testados. Essas curvas foram elaboradas a partir das médias e dos desvios padrão obtidos de pelo menos quatro dispositivos em cada condição experimental. Essa abordagem garantiu uma análise robusta e confiável das respostas dos sensores, permitindo a avaliação da reprodutibilidade e consistência dos dados.

As curvas de sensibilidade demonstram a variação da resposta do sensor em diferentes frequências, revelando como o nível de umidade influencia as propriedades elétricas do dispositivo. A figura 6.16 apresenta os resultados, permitindo uma comparação visual das sensibilidades real e imaginária sob as condições de umidade testadas.

A análise do gráfico de sensibilidade revela comportamentos distintos em relação aos níveis de umidade testados. Para o nível de baixa umidade (12%), observa-se que as sensibilidades do sensor não apresentam respostas relevantes à presença de vapor de etanol. Isso pode ser atribuído à alta ordem de impedância do dispositivo sob essas condições, que não permite detectar alterações significativas nas propriedades elétricas provocadas pela interação entre a superfície do sensor e o vapor de etanol [9, 70, 96].

Em contraste, os níveis de umidade mais elevados (49% e 80%) demonstram uma resposta mais pronunciada, embora a sensibilidade em si não varie drasticamente entre esses dois níveis. A principal diferença observada reside no deslocamento do pico de sensibilidade: conforme a umidade aumenta, a frequência do pico de sensibilidade também se desloca para valores mais altos pois a condutividade do material aumenta, assumindo um comportamento de material condutor o qual apresenta relaxação em frequências maiores. Isso indica que a interação entre o vapor de etanol e as moléculas de água adsorvidas na superfície do sensor mantém-se semelhante, porém afetando a resposta elétrica do dispositivo em relação à frequência de operação.

Adicionalmente, para altas umidades, os valores de sensibilidade se tornam mais variantes, sugerindo uma maior variabilidade na interação entre as moléculas de água e etanol nas superfícies do sensor. Essa variabilidade pode ser resultado da dinâmica de adsorção e dessorção

das moléculas de vapor, que se torna mais pronunciada em ambientes úmidos. Esses resultados ressaltam a importância de otimizar as condições de operação do sensor para maximizar sua eficácia na detecção de vapores de etanol sob diferentes níveis de umidade.

### 6.2.1.2 Medidas de Resposta no Tempo

Para a análise de resposta no tempo, foi selecionada uma frequência de 500 Hz. Esta frequência intermediária foi escolhida por estar situada entre as frequências de cruzamento de sensibilidade para diferentes níveis de umidade nas curvas de sensibilidade real e imaginária, tornando-a adequada para capturar variações de resposta em condições de umidade distintas.

As figuras 6.17, 6.18 e 6.19 apresentam os resultados das medidas de resposta no tempo para concentrações de umidade relativas de aproximadamente 8%, 45% e 80%, respectivamente. A escolha de diferentes níveis de umidade visa avaliar o comportamento dinâmico do sensor e sua capacidade de recuperação, bem como a influência das condições de umidade na estabilidade e amplitude das respostas ao longo do tempo. Estes resultados fornecerão uma visão mais detalhada da sensibilidade e da robustez do sensor em frequências específicas frente a variações de umidade.

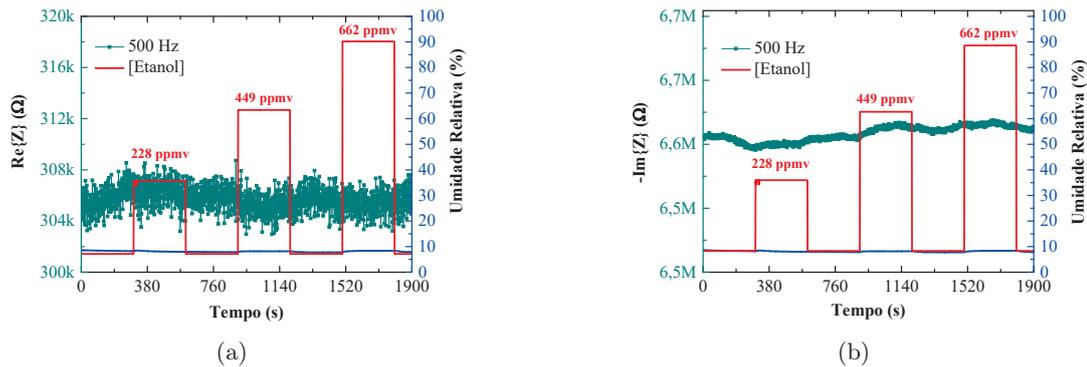


Figura 6.17: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 8%.

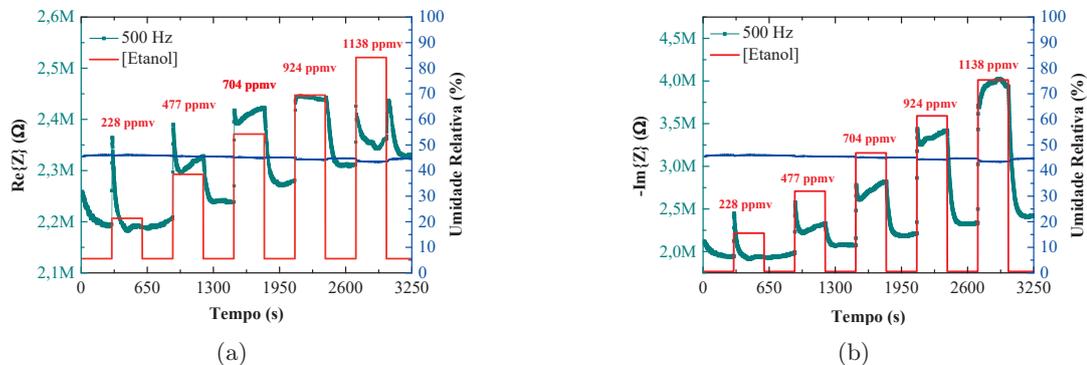


Figura 6.18: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 45%.

Nos gráficos de resposta no tempo para condições de baixa umidade (8%), observa-se

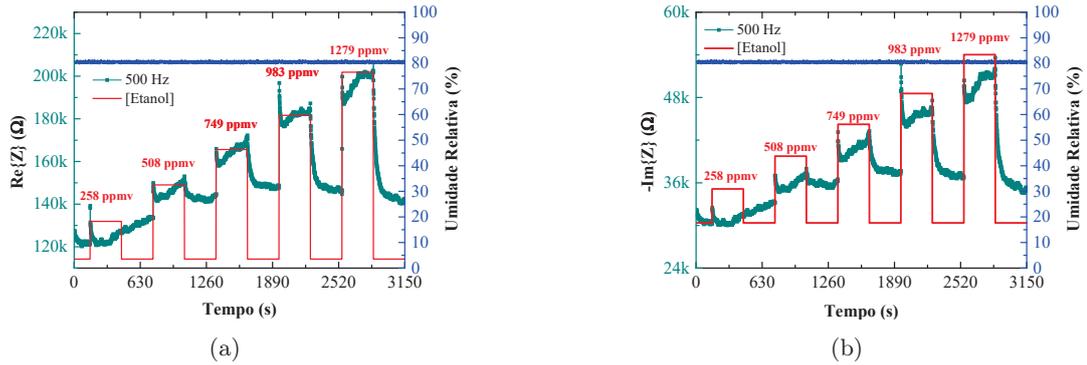


Figura 6.19: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de etanol, sob umidade relativa constante de 80%.

que tanto a impedância real quanto a imaginária mantêm-se praticamente inalteradas frente a diferentes concentrações de vapor de etanol. Esse comportamento indica que, sob baixa umidade, o sensor não apresenta variação significativa na resposta elétrica em função da concentração de etanol. A invariância da resposta ao longo do tempo pode ser atribuída aos fenômenos discutidos nas seções sobre adsorção, ressaltando a escassez de estudos voltados ao comportamento de resposta de sensores químicos resistivos de álcoois na presença de umidade em temperatura ambiente. Assim, esses resultados confirmam que a sensibilidade ao etanol é mínima em ambientes secos, com pouca alteração nas propriedades de impedância, fato controverso ao apresentado por Shooshtari et al. (2021) o qual estuda a influência de umidade e temperatura na detecção de vapor de etanol por sensores baseados em nanofios de  $\text{TiO}_2$  [101]. Esta diferença pode estar correlacionada à falta de energia térmica na superfície dos pontos quânticos estudados, os quais possivelmente necessitam da presença das moléculas de água atuando como mediadores na adsorção de etanol [70].

Para a resposta em condições de média umidade (45%), observa-se variações consideráveis nas respostas real e imaginária à concentração de vapor de etanol, embora sem a formação clara de regiões de saturação para a resposta real. No caso da resposta imaginária, é possível notar comportamentos próximos a regiões de saturação, os quais permitem extrair parâmetros de comparação. Em ambas as respostas, real e imaginária, observam-se picos no momento de inserção do vapor, possivelmente causados pela dessorção de moléculas de água devido ao fluxo injetado de vapor de etanol. Além disso, observa-se um fenômeno de deriva atribuído a espécies que não dessorvem completamente da superfície do sensor; esse efeito é mais pronunciado na resposta real. Esses resultados sugerem que, sob condições de média umidade, o sensor apresenta uma interação mais evidente com o vapor de etanol, embora ainda sujeita a interferências dos processos de adsorção e dessorção da água.

Para a resposta em condições de alta umidade (80%), observa-se uma variação considerável nas respostas real e imaginária do sensor à presença de vapor de etanol, embora não ocorra a formação clara de regiões de saturação em ambas as respostas. Nesse nível de umidade, o efeito de deriva possivelmente causado por moléculas que permanecem quimissorvidas na camada ativa torna-se mais evidente, influenciando a estabilidade da resposta ao longo do tempo.

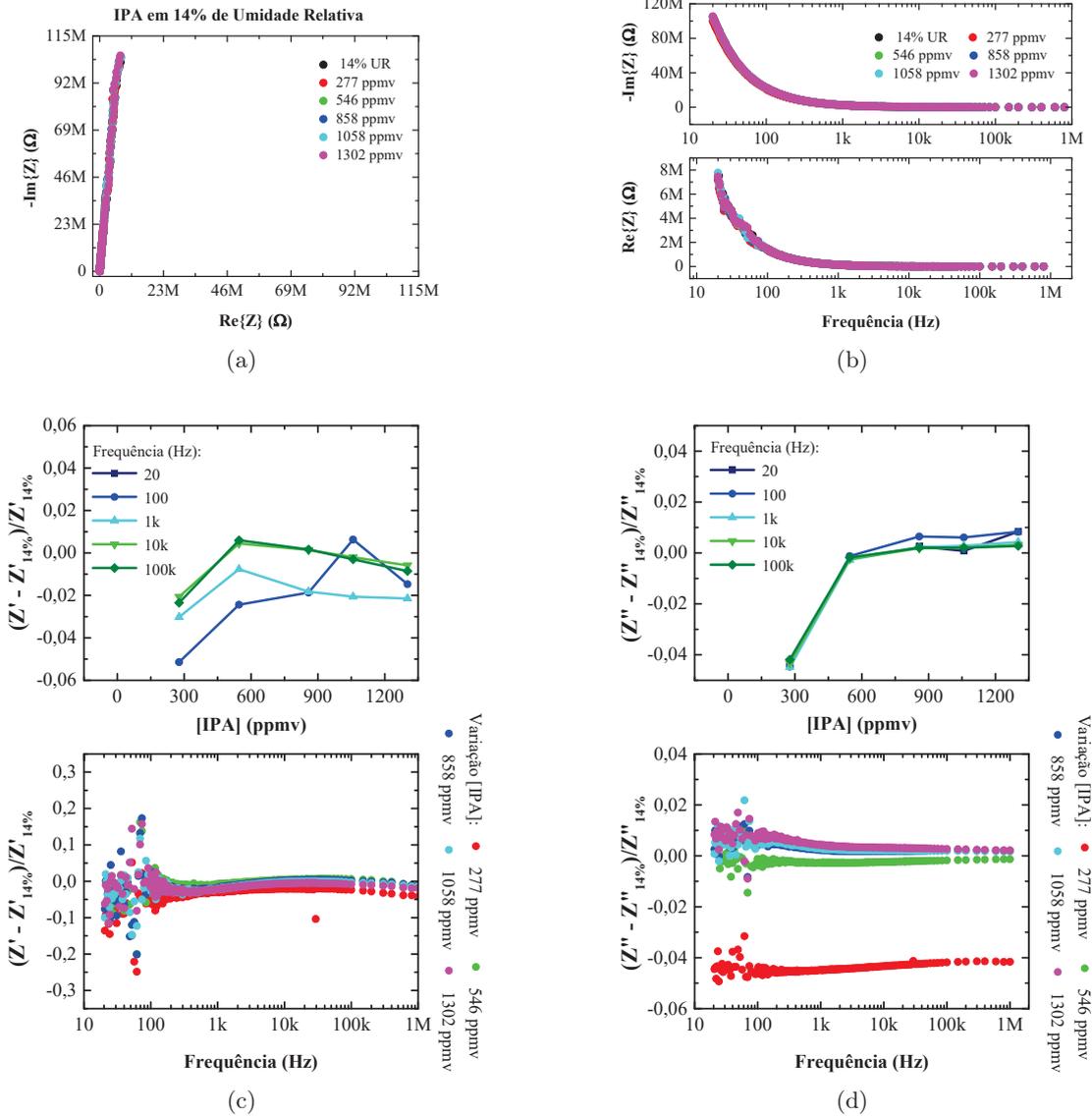


Figura 6.20: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 14% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

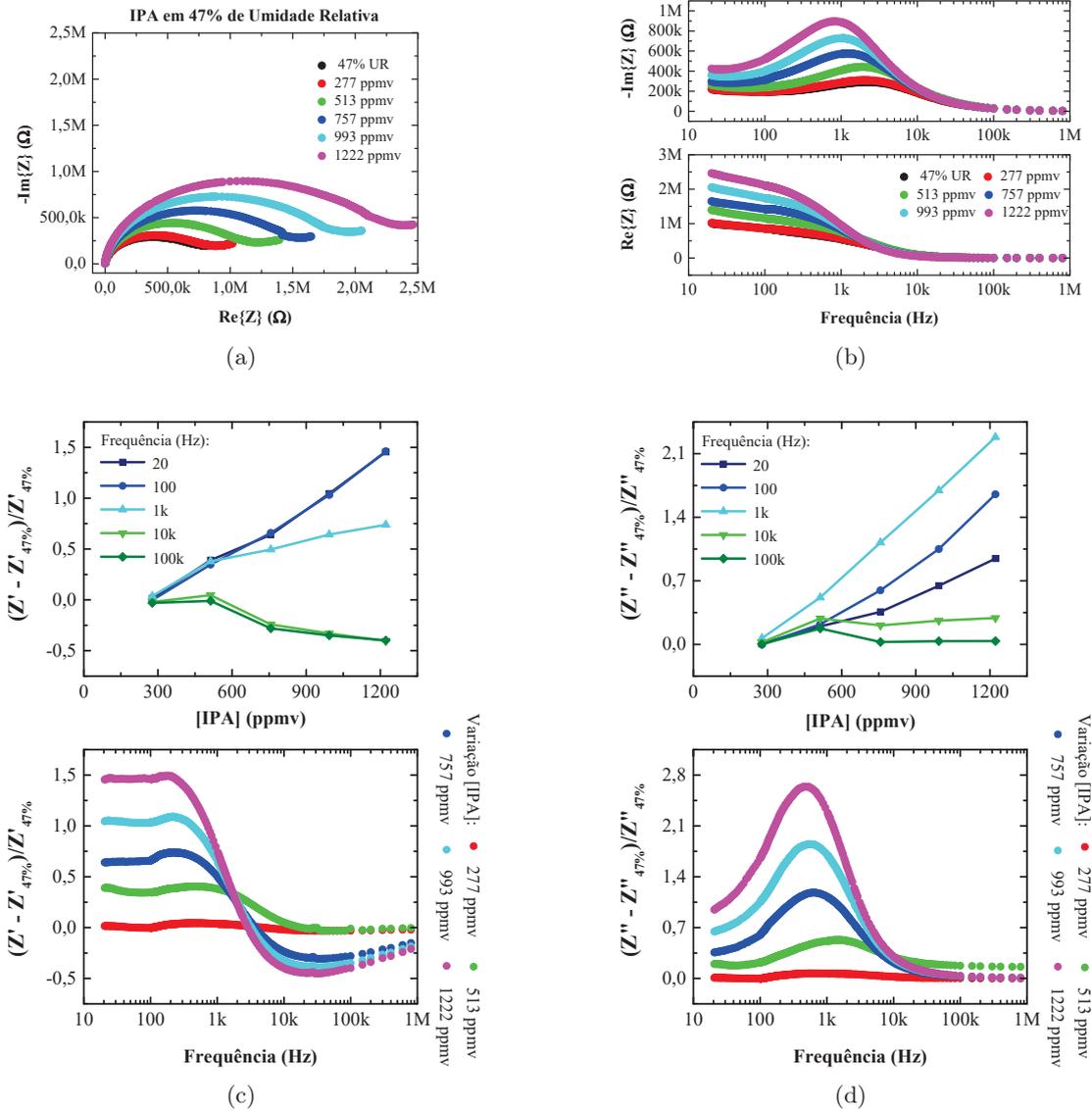


Figura 6.21: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 47% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

## 6.2.2 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Isopropanol sob Diferentes Níveis de Umidade

Para caracterizar a resposta dos dispositivos sensores de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na detecção de vapor de isopropanol, foram realizados procedimentos à mesma estrutura como os apresentados na discussão para resposta a etanol.

### 6.2.2.1 Análise de EIE

Para investigar a resposta do sensor de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  ao vapor de isopropanol em condições de umidade variável, foi selecionado um dispositivo com comportamento padronizado

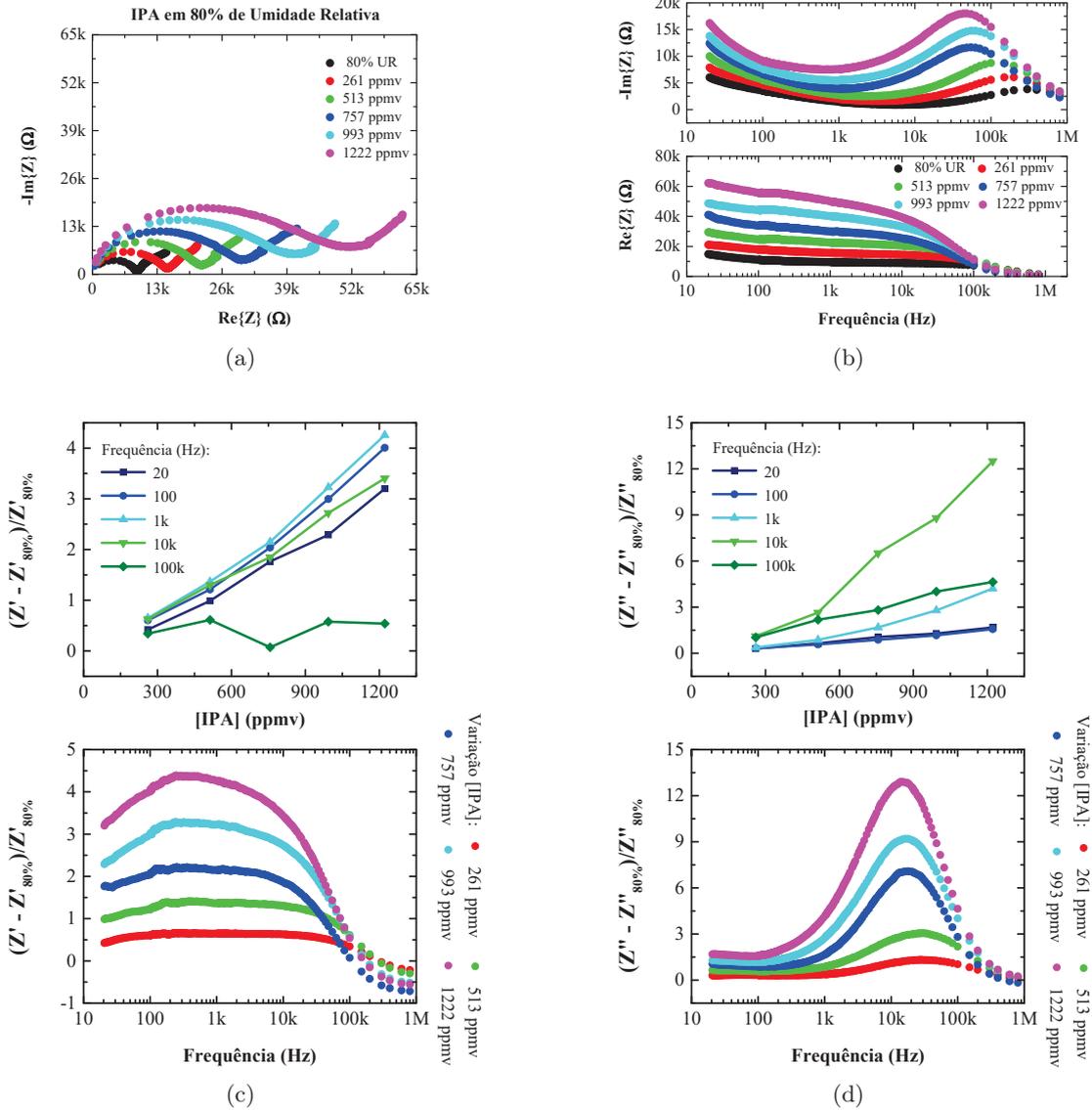


Figura 6.22: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 80% e diferentes concentrações de vapor de isopropanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de isopropanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

entre as amostras testadas como o mencionado na seção anterior. Esse dispositivo foi exposto a diferentes concentrações de vapor de isopropanol sob três níveis de umidade relativa: 14%, 47% e 80%. As respostas obtidas através de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) são apresentadas nas figuras [6.20](#), [6.21](#) e [6.22](#), respectivamente, para cada condição de umidade.

Os resultados obtidos indicam que, em condições de baixa umidade (14%), as respostas do sensor frente a diferentes concentrações de isopropanol são pouco expressivas, sem variações relevantes na impedância, tanto para as componentes real quanto imaginária. Esse comportamento sugere que, em baixa umidade, o sensor tem uma capacidade limitada de detectar mudanças associadas à presença de isopropanol, o que pode estar relacionado à baixa interação entre as moléculas de isopropanol e a superfície do óxido semiconductor em condições de menor

quantidade de moléculas de água adsorvidas, mesmo fenômeno discutido na seção de análise para vapor de etanol.

Em níveis intermediários de umidade (47%), observam-se respostas mais significativas do sensor à variação de concentração de isopropanol. Tanto a impedância real quanto a imaginária aumentam em resposta a concentrações mais altas de isopropanol, indicando que a presença de umidade facilita a interação entre o isopropanol e a superfície do sensor. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de camadas de moléculas de água adsorvidas, as quais, em conjunto com as moléculas de isopropanol, aumentam as interações na superfície e afetam a resposta elétrica do sensor [9,102].

Para condições de alta umidade (80%), a resposta do sensor torna-se ainda mais pronunciada. Nota-se uma variação expressiva, especialmente na componente imaginária da impedância, onde a resposta para a maior concentração de isopropanol chega a ser até dez vezes superior em relação às concentrações mais baixas. Este aumento pode ser associado à diminuição da impedância do dispositivo devido à presença de umidade, o qual torna-se altamente sensível a pequenas modificações na superfície causadas pela adsorção competitiva de moléculas de isopropanol e os hidroxônios fisissorvidos na superfície [62,66,98,102,103]. Esses resultados destacam o papel fundamental da umidade como mediadora das interações do sensor com moléculas de isopropanol, com respostas crescentes de acordo com o nível de umidade.

A partir das análises de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) conduzidas, foram calculadas as sensibilidades do sensor em função da frequência para os diferentes níveis de umidade relativa na presença de vapor de isopropanol. Essas sensibilidades foram determinadas tanto para as componentes real quanto imaginária da impedância, permitindo identificar as faixas de frequência onde as respostas do sensor são mais acentuadas em relação à variação de concentração de isopropanol. Os resultados, apresentados na figura 6.23, evidenciam as diferentes respostas do sensor conforme o nível de umidade e a frequência de operação, destacando a influência das condições de umidade na eficácia de detecção de isopropanol pelo sensor.

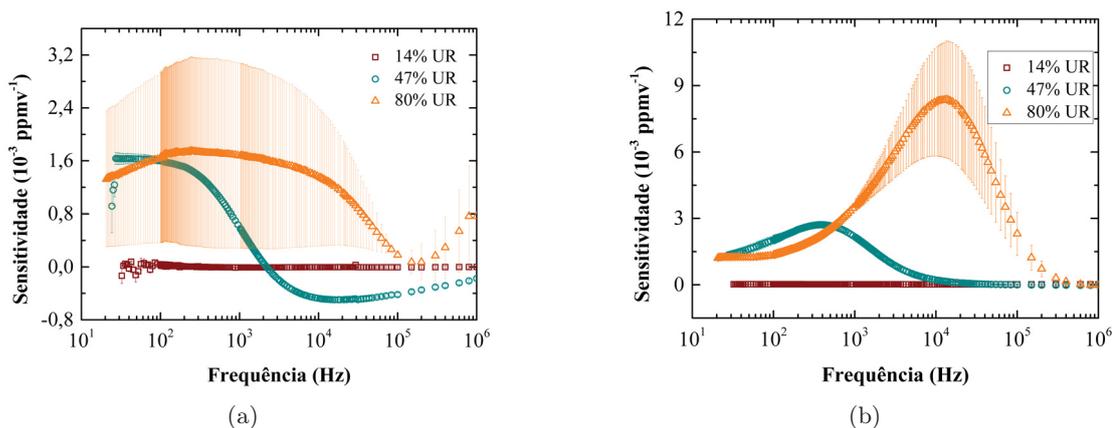


Figura 6.23: Gráficos de sensibilidade a vapor de isopropanol em função da frequência para três níveis de umidade: 14%, 47% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.

A análise do gráfico de sensibilidade para isopropanol em três diferentes níveis de umi-

dade revela que, em baixas condições de umidade (14%), as respostas do sensor são irrelevantes, apresentando sensibilidades abaixo da ordem de  $10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ . Em contraste, para os níveis mais elevados de umidade relativa, as respostas tornam-se consideravelmente expressivas. Para a componente real da impedância, em ambos os níveis de umidade, observa-se uma sensibilidade de aproximadamente  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ , enquanto para a componente imaginária, a sensibilidade para maior nível de umidade atinge valores próximos de  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ , indicando a dependência dos fenômenos capacitivos na superfície do sensor à presença de isopropanol em condições de alta umidade. Além disso, nota-se que a resposta real, em condições de alta umidade, apresenta desvios significativamente maiores em comparação com as respostas obtidas para os demais níveis de umidade. Esses desvios podem ser atribuídos às variações nas interações entre a superfície sensora e o vapor de isopropanol sob diferentes condições de adsorção de umidade, influenciando a estabilidade e reprodutibilidade.

### 6.2.2.2 Medidas de Resposta no Tempo

Para a análise de resposta no tempo, assim como na seção anterior, foi selecionada uma frequência de 500 Hz. Esta frequência intermediária foi escolhida por estar situada entre os pontos de cruzamento de sensibilidade observados para diferentes níveis de umidade nas curvas de sensibilidade real e imaginária, tornando-a adequada para capturar variações de resposta em condições de umidade distintas. Bem como pode ser utilizada para fins comparativos das respostas entre diferentes álcoois. As figuras 6.24, 6.25 e 6.26 apresentam os resultados das medidas de resposta no tempo para concentrações de umidade relativas de 9%, 49% e 75%, respectivamente.

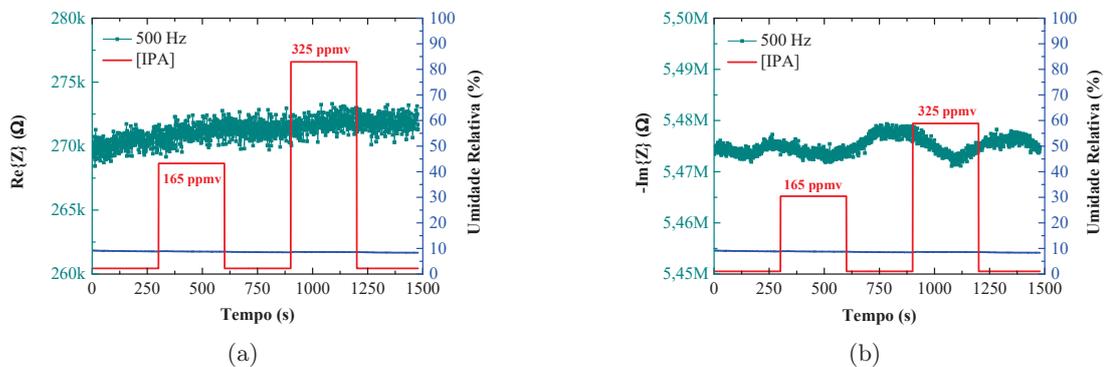


Figura 6.24: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 9%.

Os resultados de resposta no tempo para isopropanol confirmam a expectativa de que, em baixa umidade (9%), não há uma resposta evidente do sensor. Entretanto, ao analisar o nível de umidade média (55%), observa-se um padrão invertido na resposta real, o que se mostra destoante do comportamento esperado e previamente observado nas análises de EIE. Em ambos os níveis de umidade mais elevados (55% e 75%), não é possível identificar regiões de saturação; em vez disso, apenas picos de resposta são registrados, o que impede a coleta de parâmetros comparativos relevantes. Essa ausência de saturação sugere que as interações entre as moléculas de isopropanol e a superfície do sensor não estão se estabelecendo de maneira

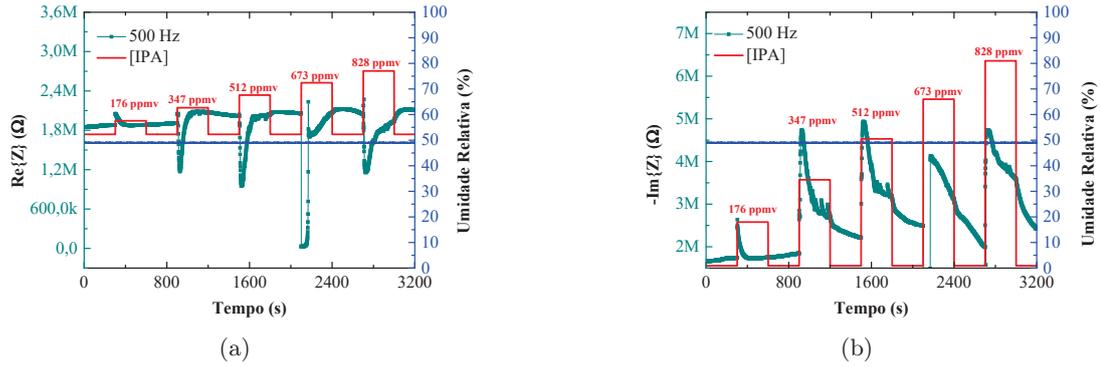


Figura 6.25: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 49%.

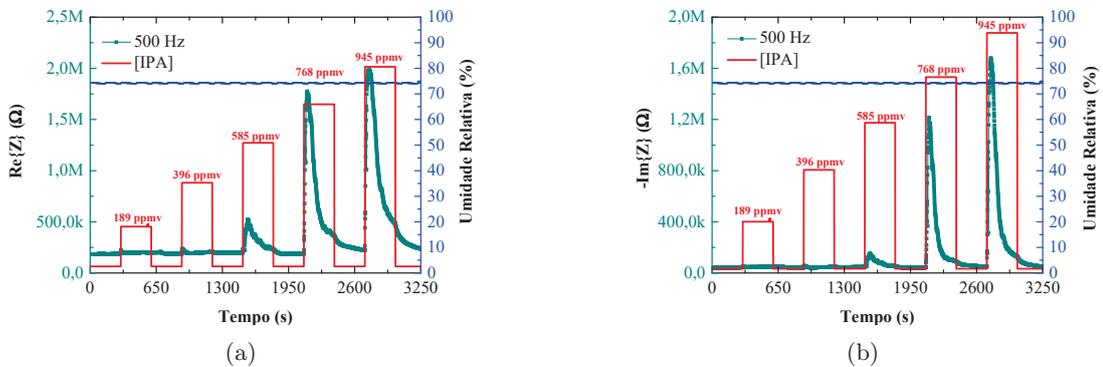


Figura 6.26: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de isopropanol, sob umidade relativa constante de 75%.

esperada, possivelmente devido a fatores como competição entre a adsorção de vapor d'água e isopropanol, ou a dinâmica de adsorção das moléculas envolvidas.

### 6.2.3 Caracterização de Dispositivos Sensores para Vapor de Metanol sob Diferentes Níveis de Umidade

Para caracterizar a resposta dos dispositivos sensores de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  na detecção de vapor de metanol, foram realizados procedimentos à mesma estrutura como os apresentados nas discussões anteriores.

#### 6.2.3.1 Análise de EIE

Para investigar a resposta do sensor de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  ao vapor de metanol em condições de umidade variável, foi selecionado um dispositivo com comportamento padronizado entre as amostras testadas como o mencionado nas discussões anteriores. Esse dispositivo foi exposto a diferentes concentrações de vapor de metanol sob três níveis de umidade relativa: 14%, 51% e 79%. As respostas obtidas através de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) são apresentadas nas figuras [6.27](#), [6.28](#) e [6.29](#), respectivamente, para cada condição de umidade.

Ao analisar os gráficos de EIE para metanol em diferentes níveis de umidade, verifica-

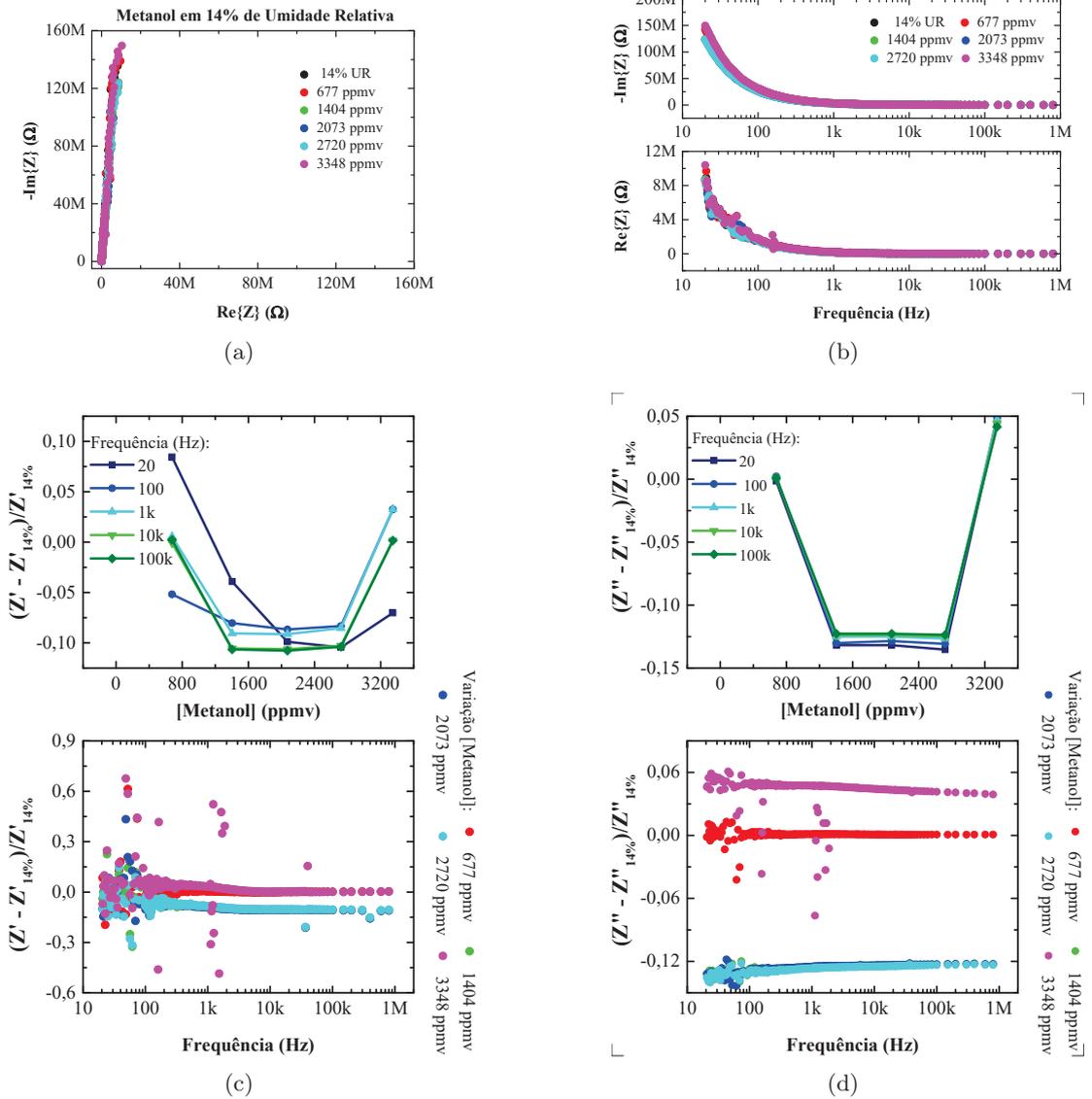


Figura 6.27: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 14% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

se que, como esperado, o dispositivo não apresenta resposta significativa para a presença de metanol em condições de baixa umidade. Contudo, em níveis de umidade média (51%) e alta (79%), observa-se uma variação relativa sutil, com ordem de grandeza similar ao comportamento observado em baixa umidade, indicando uma baixa influência do metanol sobre as propriedades elétricas do sensor.

Esse comportamento é condizente com o entendimento das interações entre metanol e vapor d'água na superfície do dispositivo. As moléculas são polares e as misturas de metanol e água tendem a interagir de maneira não sinérgica durante o processo de adsorção, fenômeno discutido por Huang, H., Haghghat, F., & Blondeau, P. (2006) [103]. Isso resulta em pouca alteração na resposta elétrica, uma vez que o metanol não é capaz de competir eficazmente

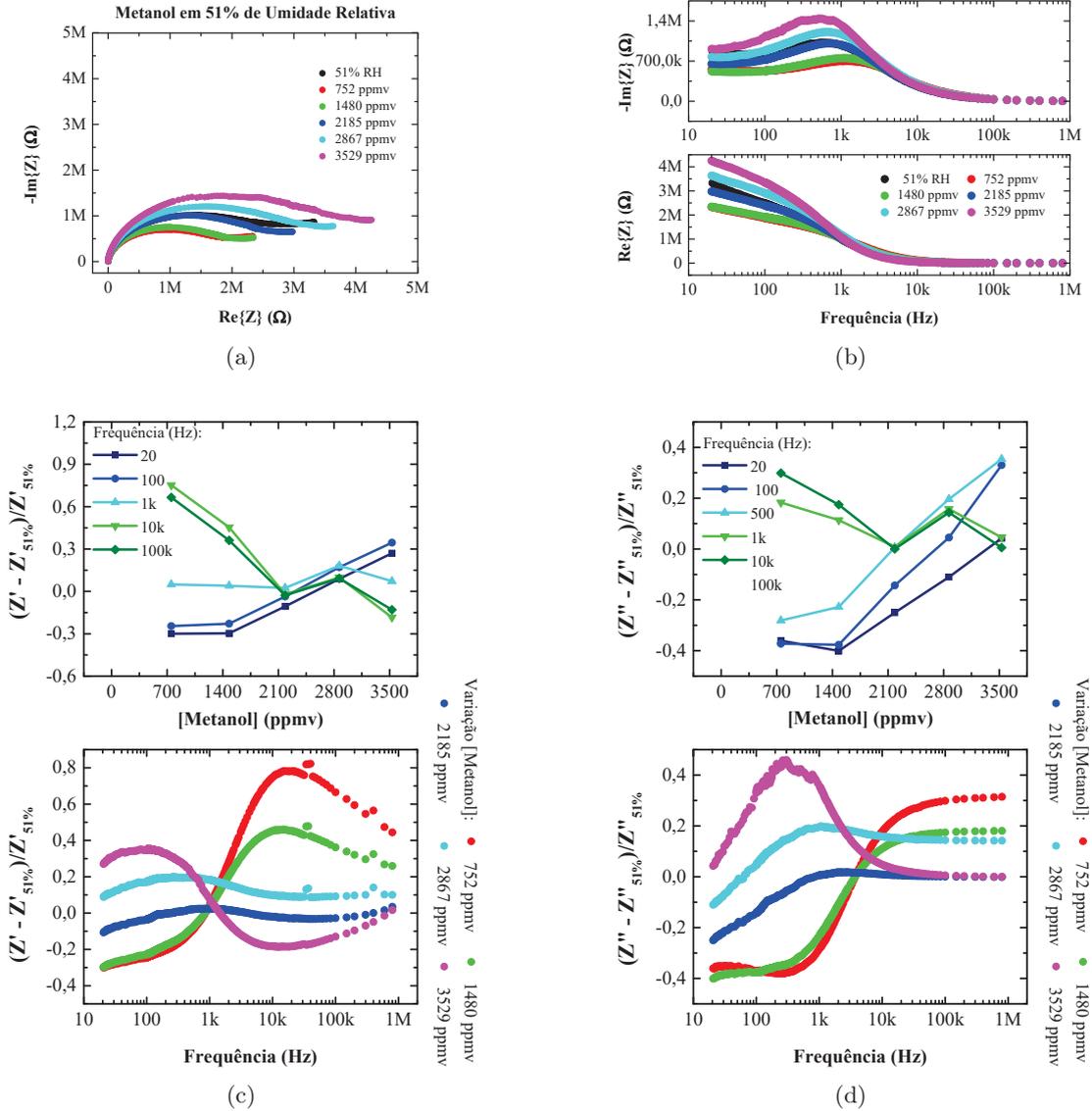


Figura 6.28: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 51% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

com as moléculas de água já adsorvidas na superfície do sensor [103, 104]. Dessa forma, o dispositivo demonstra capacidade elétrica limitada frente ao aumento da concentração de metanol em ambientes de umidade média e alta, reforçando a hipótese de que, na presença de outros compostos polares como o vapor d'água, o metanol apresenta menor capacidade de modificação das propriedades de impedância do sensor.

Na figura 6.30, onde estão apresentados os gráficos de sensibilidade real e imaginária, observa-se de forma clara o fenômeno de baixa interação do metanol com a superfície do sensor. As sensibilidades em diferentes níveis de umidade, embora revelem comportamentos distintos em função da frequência, não apresentam valores significativamente diferentes entre si, mantendo-se na ordem de  $10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ . Esse padrão indica que a capacidade de detecção do metanol

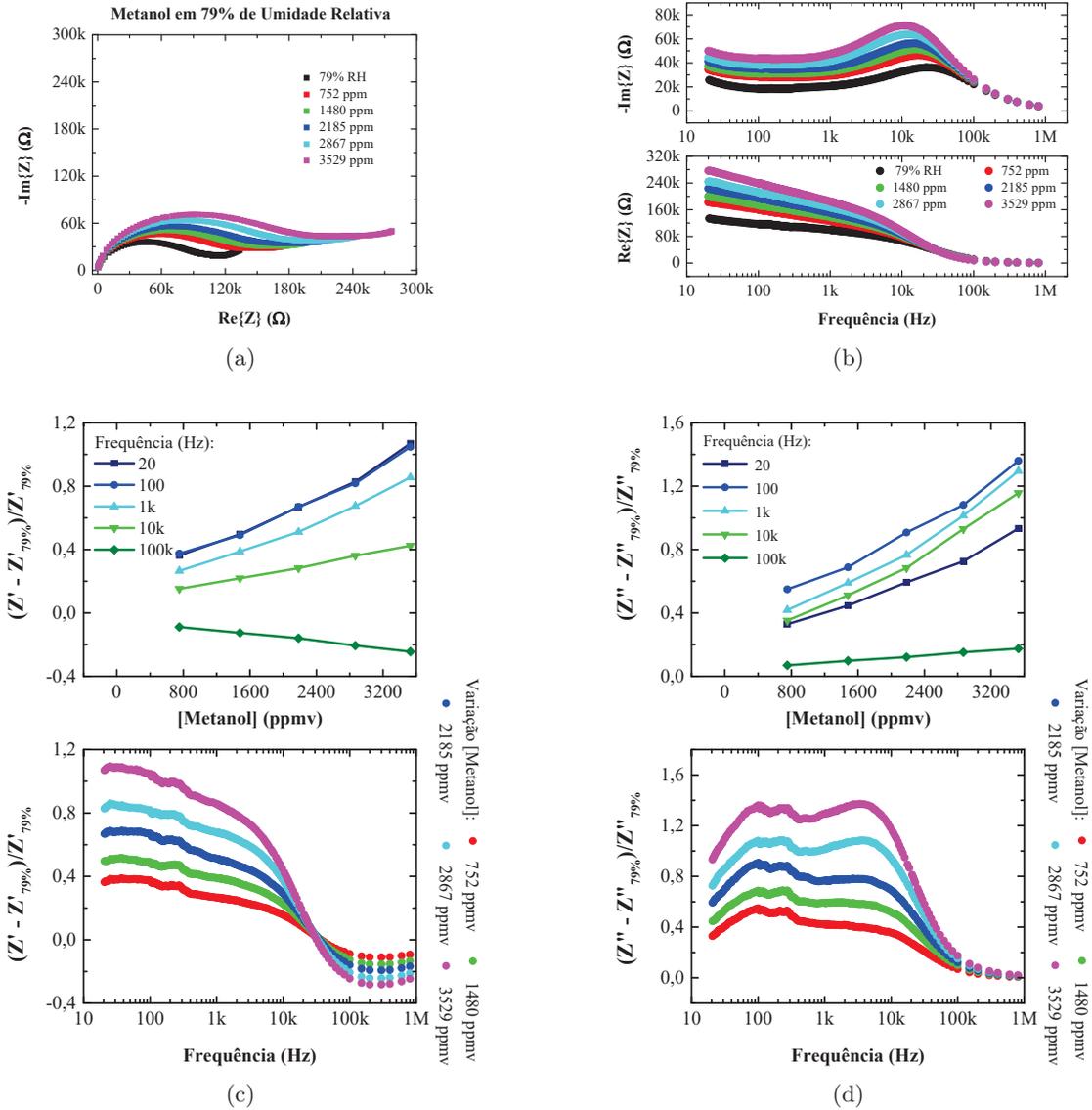


Figura 6.29: Gráficos de análise de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para o dispositivo sensor sob umidade relativa de 79% e diferentes concentrações de vapor de metanol. Em (a), o gráfico de Nyquist mostra as respostas de impedância complexa; em (b), os gráficos de Bode apresentam as respostas para os componentes de impedância real e imaginária em função da frequência. As respostas relativas do dispositivo em função da concentração de metanol e da frequência estão representadas em (c) para o eixo real e em (d) para o eixo imaginário.

pele sensor é limitada, refletindo a interação não sinérgica do metanol com o vapor d'água já adsorvido e também concordando com o mecanismo proposto nas seções de revisão aonde metanol é indicado como o composto com menor capacidade de liberação de elétrons no processo de adsorção, além da baixa adsorção efetiva do próprio metanol. Assim, os resultados reforçam a hipótese de que o sensor apresenta uma sensibilidade reduzida para a detecção de metanol em condições de umidade variada.

### 6.2.3.2 Medidas de Resposta no Tempo

Para a análise de resposta no tempo, assim como nas seções anteriores, foi selecionada a frequência de 500 Hz, como o apresentado nas discussões anteriores. As figuras [6.31](#), [6.32](#) e

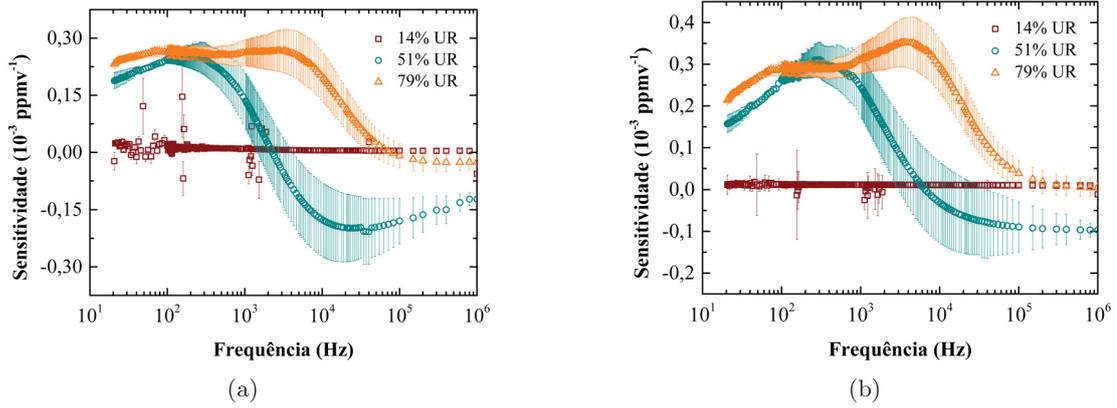


Figura 6.30: Gráficos de sensibilidade a vapor de metanol em função da frequência para três níveis de umidade: 14%, 47% e 80%. As curvas representam a sensibilidade em (a) impedância real e (b) impedância imaginária. As linhas vermelhas indicam as frequências e os valores nos quais as sensibilidades das umidades mais elevadas (49% e 80%) se cruzam, destacando a interação entre as diferentes condições de umidade e suas respectivas respostas elétricas.

6.33 apresentam os resultados das medidas de resposta no tempo para concentrações de umidade relativas de, aproximadamente, 9%, 44% e 83%, respectivamente.

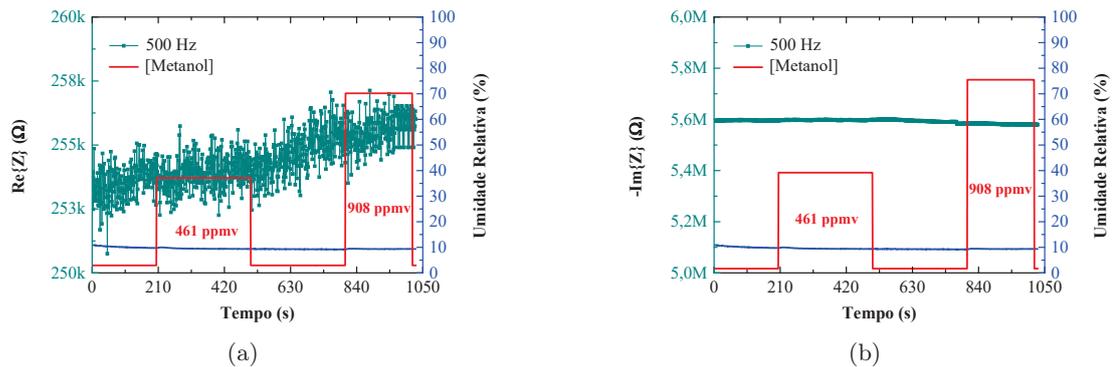


Figura 6.31: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 9%.

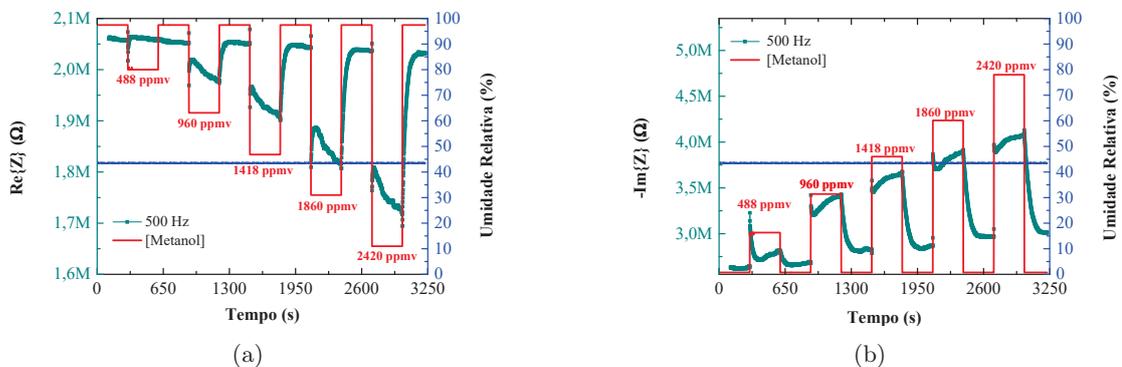


Figura 6.32: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 44%.

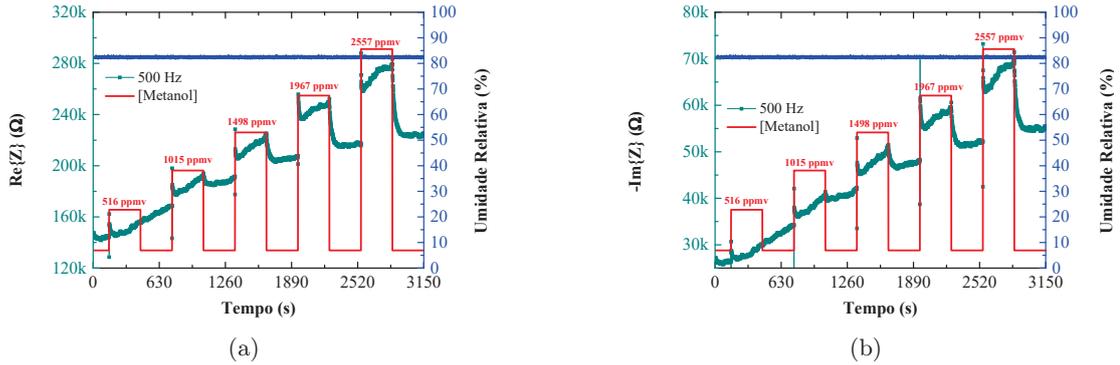


Figura 6.33: Gráficos de resposta no tempo a 500 Hz para impedância (a) real e (b) imaginária em diferentes concentrações de vapor de metanol, sob umidade relativa constante de 83%.

Para as medidas de resposta no tempo em presença de metanol, observa-se inicialmente que, em baixa umidade (9%), não há resposta significativa, corroborando com os resultados de EIE e sensibilidade obtidos anteriormente, que indicaram uma baixa interação entre metanol e superfície do sensor em condições de baixa umidade. Em umidade média (44%), no entanto, observa-se uma resposta bem definida e evidente, embora as variações de resposta sejam modestas. A variação da resposta imaginária alcança 33% para a concentração mais alta estudada de 2420 ppmv de metanol. Além disso, é observada uma deriva de linha de base de aproximadamente 20%, o que aponta para a instabilidade nas respostas, porém com um pequeno deslocamento da linha de base.

Em alta umidade (83%), a resposta do sensor, a qual demonstra-se invertida (devido a mudança das condições de impedância), apresenta uma variação máxima de 27% em relação à linha de base para uma concentração de 2557 ppmv de metanol, uma resposta que não difere muito em magnitude em relação aos níveis de umidade mais baixos. No entanto, observa-se uma deriva de linha de base expressiva: as respostas real e imaginária apresentam aumentos de linha de base de 57% e 120%, respectivamente, valores que superam as próprias variações de resposta observadas para as concentrações de metanol. Essa deriva significativa sugere que a superfície do sensor, em condições de alta umidade, sofre uma possível acumulação de espécies de metanol não desorvidas, competindo com moléculas de vapor d'água na superfície. Esse acúmulo pode reduzir a capacidade de distinção das respostas relativas a metanol, resultando em uma maior instabilidade e deriva do sinal ao longo do tempo.

#### 6.2.4 Comparação de Sensitividades para Álcoois em 500 Hz

Para melhor compreender o comportamento das respostas do dispositivo sensor na presença de diferentes álcoois sob condições de umidade controlada, foi realizada uma comparação das sensitividades real e imaginária a 500 Hz. A frequência de 500 Hz foi selecionada com base nos estudos anteriores, que demonstraram esta como uma frequência intermediária entre os pontos de cruzamento de sensitividades real e imaginária, permitindo a análise detalhada dos efeitos de interação superfície/álcool.

As sensitividades a etanol, isopropanol e metanol em diferentes níveis de umidade foram calculadas e os resultados estão representados na figura [6.34](#).

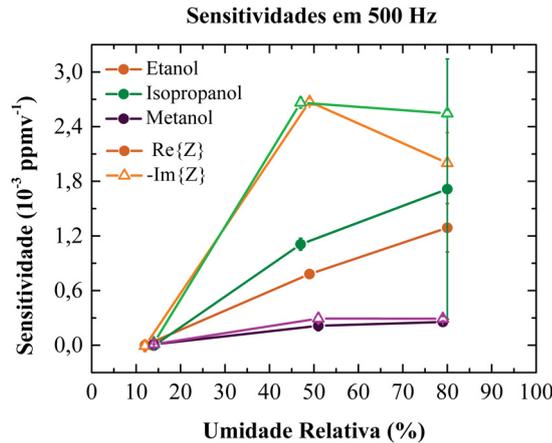


Figura 6.34: Gráficos de sensibilidade em 500 Hz para as componentes imaginária (símbolos fechados) e real (símbolos abertos) em função da umidade relativa para os vapores de etanol (laranja), isopropanol (verde) e metanol (roxo). Observa-se a variação das respostas dos dispositivos sensor para cada tipo de álcool em diferentes níveis de umidade, com destaque para as diferenças de magnitude e comportamento entre as sensibilidade real e imaginária.

No gráfico de sensibilidade dos álcoois em 500 Hz, observa-se que a sensibilidade para metanol permanece praticamente constante e significativamente inferior em comparação às de etanol e isopropanol, destacando sua baixa resposta à variação de umidade relativa.

Para etanol e isopropanol, as respostas seguem padrões semelhantes, com ambos mostrando sensibilidade significativamente mais altas que o metanol, especialmente em níveis elevados de umidade e para as componentes imaginárias (indicando que os fenômenos capacitivos da interface produzem maior capacidade de sensoriamento). O isopropanol apresenta valores ligeiramente superiores aos do etanol ao longo dos níveis de umidade, sugerindo sua capacidade superior de liberar elétrons na interface, ponto apresentado nas seções de mecanismos de adsorção de álcoois. A maior sensibilidade observada para isopropanol pode estar relacionada a um comportamento de adsorção que se beneficia das condições de alta umidade, enquanto o etanol mantém uma resposta robusta e consistente em todas as condições, apresentando-se como um alvo viável para detecção em condições amplas de operação do sensor.

Essas observações indicam que, embora o sensor mostre resposta para todos os álcoois em questão, as capacidades de detecção e precisão de isopropanol e etanol são substancialmente superiores do que para metanol, o que sugere possíveis limitações deste dispositivo para detectar metanol eficientemente em ambientes com diferentes níveis de umidade relativa, porém eficazes para a detecção de isopropanol e etanol sob diferentes condições de mistura.

### 6.2.5 Conclusão Parcial sobre Respostas aos Álcoois

A partir das análises dos álcoois etanol, isopropanol e metanol sob diferentes níveis de umidade, é possível observar comportamentos distintos que refletem a interação diferencial de cada álcool com a superfície do sensor, especialmente em relação à presença de umidade. Em todos os casos, para baixa umidade (abaixo de 10%), as respostas dos dispositivos foram praticamente inexistentes, demonstrando que, neste intervalo, as interações dos álcoois com a superfície do sensor são insuficientes para alterar significativamente suas propriedades elétricas.

Para umidade média (entre 40% e 50%), observou-se um aumento expressivo na resposta

para etanol e isopropanol, com maior sensibilidade em ambas as componentes (real e imaginária) em relação ao metanol. Em particular, o etanol apresentou uma variação mais clara e constante, com um comportamento de resposta que se mostra mais estável e robusto em medidas temporais. Isopropanol, embora apresente as maiores sensibilidades em média e alta umidade, exibe padrões de resposta que variam mais drasticamente entre frequências, indicando uma maior dependência do ajuste da frequência de operação para uma detecção eficaz. Metanol, por outro lado, apresenta respostas muito mais limitadas, especialmente em baixa e alta umidade, e sofre com a formação de deriva significativa da linha de base em alta umidade, comprometendo sua detecção confiável em condições mais úmidas. Em alta umidade, tanto o etanol quanto o isopropanol mantiveram uma variação de resposta considerável, com o isopropanol apresentando picos de resposta mais significativos, enquanto o metanol novamente se destacou pela presença de deriva de linha de base expressiva, indicando uma possível acumulação superficial. A sensibilidade e a estabilidade das respostas do sensor foram mais elevadas para etanol, que apresentou menor deriva e maior capacidade de distinção entre concentrações, seguido de isopropanol, que também demonstrou respostas significativas, embora mais dependentes da frequência. O metanol, no entanto, mostrou-se o menos eficaz para detecção direta, devido a respostas limitadas em baixa e média umidade e forte tendência à deriva em alta umidade, dificultando a interpretação e análise quantitativa das concentrações detectadas.

Estes resultados sugerem que, enquanto o etanol e o isopropanol possuem maior compatibilidade para detecção em sistemas com presença de umidade, o metanol, o qual possui alta polaridade e interação limitada com o sensor em diferentes níveis de umidade, exige ajustes específicos, como controle rigoroso de umidade e frequência, para uma detecção eficaz. Em geral, a presença de umidade modera a eficiência de detecção dos álcoois e desempenha um papel fundamental na estabilidade e reprodutibilidade.

## Capítulo 7

# Conclusões Gerais

Neste estudo, foram investigadas as propriedades de sensoriamento de um compósito sintetizado em laboratório de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nanotubos de carbono multicamada recozidos dopados com nitrogênio (A-MWCNT) através de análises de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) para vapores de umidade e misturas binárias (umidade/álcool) com etanol, isopropanol e metanol. As caracterizações morfológicas e elementares foram realizadas por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e varredura e difração de raios X (DRX). Observou-se, a partir dessas análises, que as nanopartículas sintetizadas possuem tamanho médio de  $4 \pm 0,8$  nm, com morfologia esférica de fase anatase corroborando com a nomenclatura de pontos quânticos de dióxido de titânio.

Das caracterizações elétricas, verificou-se que o compósito  $\text{TiO}_2/\text{A-MWCNT}$  na proporção 1:2 apresentou superior sensibilidade à umidade ao longo de todo o intervalo de frequências estudado, quando comparado com nanopartículas puras e outras proporções de compósito, com a maior sensibilidade registrada de 0,11/%UR. Análises de circuitos equivalentes demonstraram que a interação dos dispositivos de  $\text{TiO}_2/\text{A-MWCNT}$  resultou em uma queda exponencial de resistividade de até 6 ordens de grandeza no intervalo de 5%-90% de umidade relativa.

Nos comportamentos temporais, verificou-se que, nas frequências de 100 Hz e 15 kHz, as sensibilidades obtidas condizem com os resultados da EIE, com valores de 0,10/%UR e 0,06/%UR, respectivamente. Para 100 Hz, os menores tempos de resposta e recuperação foram de 110 s e 21 s, com limite de detecção de 20% de umidade relativa. Em 15 kHz, os tempos de resposta e recuperação foram de 146 s e 5 s, com limite de detecção de 13% de umidade relativa. Todas as medições de EIE contaram com, no mínimo, quatro dispositivos, enquanto as medidas temporais foram realizadas com dois dispositivos, evidenciando reprodutibilidade nos resultados.

Ao analisar os álcoois (etanol, isopropanol e metanol) sob diferentes níveis de umidade, observou-se uma variação na resposta, refletindo a interação distinta de cada álcool com a superfície do sensor, especialmente na presença de umidade. Em baixa umidade (abaixo de 10%), os dispositivos não responderam significativamente, demonstrando que as interações dos álcoois com a superfície do sensor não alteram as propriedades elétricas de forma considerável.

Em níveis de umidade média (entre 40% e 50%), as respostas foram mais expressivas para etanol e isopropanol, com sensibilidade em ambas as componentes (real e imaginária) superior à de metanol. O etanol apresentou uma variação clara e constante, com resposta mais estável ao longo do tempo e entre dispositivos, enquanto o isopropanol também mostrou respostas

significativas, mas com maior variação entre frequências. Já o metanol exibiu respostas limitadas e uma deriva significativa da linha de base em alta umidade, comprometendo sua detecção confiável em ambientes úmidos.

Em alta umidade, tanto o etanol quanto o isopropanol apresentaram variações consideráveis na resposta, com o isopropanol mostrando picos de resposta mais intensos, enquanto o metanol voltou a exibir uma deriva expressiva na linha de base, sugerindo acumulação superficial. O etanol foi o mais sensível e estável, com menor deriva e maior distinção entre concentrações, seguido pelo isopropanol, cujas respostas foram mais dependentes da frequência de operação. O metanol mostrou-se menos adequado para detecção direta devido às respostas limitadas em baixa e média umidade e à tendência de deriva em alta umidade.

Esses resultados indicam que, enquanto o etanol e o isopropanol são mais compatíveis para detecção em sistemas de sensores baseados em  $\text{TiO}_2/\text{A-MWCNT}$ , o metanol, devido à sua polaridade e interação limitada com o sensor em diferentes níveis de umidade, exige ajustes específicos, como controle rigoroso de umidade e frequência, para uma detecção eficaz. Em geral, a presença de umidade modula a eficiência de detecção dos álcoois e desempenha um papel essencial na estabilidade e reprodutibilidade das respostas obtidas.

# Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas ao longo desta dissertação, algumas perspectivas de trabalhos futuros podem ser traçadas com o objetivo de aprofundar o conhecimento e aprimorar as aplicações de sensores químicos resistivos baseados em pontos quânticos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com nanotubos de carbono multicamada recozidos e dopados com nitrogênio, voltados para a detecção de umidade e álcoois em temperatura ambiente. As seguintes propostas de trabalhos futuros são sugeridas:

1. **Reprodução e ampliação das medidas para álcoois:** Reproduzir as medições realizadas nesta pesquisa com maior precisão, incluindo melhorias nos processos de calibração e controle experimental. Além disso, é recomendada a expansão dos estudos para a detecção de outros compostos orgânicos voláteis (COVs), ampliando o escopo de possíveis aplicações práticas.
2. **Utilização de equipamentos mais precisos:** Realizar as medições elétricas utilizando o equipamento *PalmSense MultiEmStat 4*, que oferece maior precisão e controle em comparação ao analisador LCR empregado neste trabalho. Este novo equipamento permitirá análises mais detalhadas e confiáveis das respostas sensoriais dos dispositivos.
3. **Síntese e caracterização de nanoestruturas:** Desenvolver a síntese das nanoestruturas, explorando diferentes condições de dopagem para ajustar e melhorar as propriedades físicas e químicas do material. Estudos complementares de caracterização, como análises ópticas, morfológicas, elementares e elétricas, também são fundamentais para compreender melhor os mecanismos de detecção.
4. **Hipótese de fotodopagem por luz UV:** Testar a hipótese de que a exposição a luz UV pode induzir a fotodopagem das nanoestruturas, modificando suas propriedades sensoriais para melhorar a detecção de analitos. Este estudo poderá abrir novas possibilidades para o uso de sensores ativados por luz.
5. **Influência da temperatura da superfície:** Avaliar o impacto da temperatura da superfície do dispositivo na detecção de diferentes analitos. Estudos sistemáticos neste sentido podem revelar condições ideais de operação e melhorar a sensibilidade e seletividade dos sensores.
6. **Exploração de diferentes conformações de compósitos:** Investigar a aplicação de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  em diferentes conformações de compósitos, como combinações de dióxido de titânio com materiais de carbono e polímeros. Estas combinações podem resultar em novos dispositivos híbridos com propriedades sensoriais superiores.

7. **Comparação entre compósitos:** Realizar comparações entre o compósito estudado nesta pesquisa e novos compósitos e dispositivos produzidos. Este estudo pode revelar o potencial de diferentes arquiteturas materiais e auxiliar no desenvolvimento de sensores otimizados para aplicações específicas.

A implementação das propostas mencionadas não apenas aprofundará os conhecimentos acerca das propriedades e do funcionamento dos sensores resistivos baseados em nanoestruturas, mas também contribuirá para o avanço de tecnologias sustentáveis e de alta sensibilidade para detecção de umidade e compostos orgânicos voláteis. O desenvolvimento de novos dispositivos sensoriais poderá abrir caminhos para aplicações em áreas como monitoramento ambiental, segurança alimentar e dispositivos médicos, destacando o potencial estratégico deste campo de pesquisa.

## Apêndice A

# Constantes de Antoine

A equação de Antoine é uma relação empírica amplamente utilizada para calcular a pressão de saturação de vapores de diferentes líquidos em função da temperatura. A fórmula geral da equação é dada pela expressão [38] [95,105]. As constantes  $A$ ,  $B$  e  $C$  são determinadas experimentalmente para cada substância e dependem da faixa de temperatura em que a equação é aplicada. Essas constantes são de grande importância para cálculos relacionados à termodinâmica e ao equilíbrio de fases em sistemas químicos, como os utilizados no presente trabalho para caracterização de sensores de gases.

No contexto deste estudo, as constantes de Antoine foram utilizadas para calcular a pressão de saturação dos solventes (como água, metanol, etanol e isopropanol) sob diferentes condições de temperatura. Esses valores são essenciais para determinar o fluxo de vapor gerado nos borbulhadores e, conseqüentemente, a concentração de gases nos experimentos.

A Tabela A.1 apresenta as constantes de Antoine para os solventes utilizados neste trabalho, assim como os intervalos de temperatura nos quais esses valores são válidos. É importante destacar que a precisão dos cálculos depende da aplicação das constantes dentro dos respectivos intervalos de validade.

Tabela A.1: Constantes de Antoine para os solventes utilizados [95,105-107].

Solvente	A	B	C	Intervalo de Temperatura (°C)	Ref
Água	8,07131	1730,63	233,426	1 a 100	[107]
Metanol	7,87863	1473,11	230,000	-16 a 91	[105]
Etanol	8,20417	1642,89	230,300	-6 a 78	[106]
Isopropanol	8,31666	1653,67	232,870	-20 a 82	[95]

# Referências Bibliográficas

- [1] SOUZA, M. C. R. d. et al. The influence of volatile organic compounds on climate change: A brief review. *Revista Virtual de Química*, v. 15, n. 2, p. 227–240, 2023.
- [2] WOLKOFF, P. Volatile organic compounds. *Indoor Air, Suppl*, v. 3, p. 1–73, 1995.
- [3] ORGANIZATION, W. H. et al. *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. [S.l.]: World Health Organization, 2021.
- [4] ALVIM, D. S. et al. Concentrations of volatile organic compounds in the megacity of são paulo in 2006 and 2011/2012—a comparative study. *Anuario do Instituto de Geociências*, v. 43, n. 4, 2020.
- [5] CARPENTER, M. A.; MATHUR, S.; KOLMAKOV, A. *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] GARDON, M.; GUILLEMANY, J. M. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 24, p. 1410–1421, 2013.
- [7] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- [8] NADEEM, M. et al. The current trends in the green syntheses of titanium oxide nanoparticles and their applications. *Green chemistry letters and reviews*, Taylor & Francis, v. 11, n. 4, p. 492–502, 2018.
- [9] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, Elsevier, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- [10] RAMANAVICIUS, S.; RAMANAVICIUS, A. Insights in the application of stoichiometric and non-stoichiometric titanium oxides for the design of sensors for the determination of gases and vocs (tio<sub>2</sub>- x and tino<sub>2</sub>n- 1 vs. tio<sub>2</sub>). *Sensors*, MDPI, v. 20, n. 23, p. 6833, 2020.
- [11] BAI, J.; ZHOU, B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 19, p. 10131–10176, 2014.
- [12] CÁRDENAS, J. P. M. S. A. A. B. Synthesis and characterization of tio<sub>2</sub> nanoparticles for applications in solar cells. *Ciência e Engenharia de Materiais: conceitos.*, 2021.

- [13] HUGHES, R. et al. Chemical microsensors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 254, n. 5028, p. 74–80, 1991.
- [14] GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of tio<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned mo x structures. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 20, p. 2791–2808, 2009.
- [15] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- [16] GRÜNDLER, P. *Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- [17] MIDDELHOEK, S.; HOOGERWERF, A. Smart sensors: when and where? *Sensors and Actuators*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 39–48, 1985.
- [18] VLASOV, Y.; LEGIN, A. Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from “electronic nose” to “electronic tongue”. *Fresenius’ journal of analytical chemistry*, Springer, v. 361, p. 255–260, 1998.
- [19] FRADEN, J.; KING, J. *Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications*. [S.l.]: Springer, 2004. v. 3.
- [20] HE, T. et al. Emerging wearable chemical sensors enabling advanced integrated systems toward personalized and preventive medicine. *Analytical Chemistry*, ACS Publications, v. 95, n. 1, p. 490–514, 2023.
- [21] PATEL, B. *Introduction to Sensors in Advances in Modern Sensors, GR Sinha Ed.* [S.l.]: IOP Publishing Ltd, United Kingdom, 2020.
- [22] ZHANG, X. et al. Printed carbon nanotubes-based flexible resistive humidity sensor. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 20, n. 21, p. 12592–12601, 2020.
- [23] LI, P.; YANG, F. Preparation and performance of tio<sub>2</sub>/zno humidity sensor based on tio<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 298, p. 116902, 2023.
- [24] TSAI, F.-S.; WANG, S.-J. Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown zno nanosheets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 193, p. 280–287, 2014.
- [25] ZHOU, C. et al. Rapid response flexible humidity sensor for respiration monitoring using nano-confined strategy. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 31, n. 12, p. 125302, 2020.
- [26] ZHANG, D. et al. Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 225, p. 233–240, 2016.
- [27] ZHAO, H. et al. Drawn on paper: a reproducible humidity sensitive device by handwriting. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 33, p. 28002–28009, 2017.

- [28] DUAN, Z. et al. Halloysite nanotubes: Natural, environmental-friendly and low-cost nanomaterials for high-performance humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 317, p. 128204, 2020.
- [29] KUMAR, V. et al. Study of humidity sensing properties and ion beam induced modifications in  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  nanocomposite thin films. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 392, p. 125768, 2020.
- [30] TAURINO, A. et al. Nanostructured  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by supersonic beams and their application in a sensor array for the discrimination of VOC. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 292–302, 2003.
- [31] RELLA, R. et al. Acetone and ethanol solid-state gas sensors based on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles thin film deposited by matrix assisted pulsed laser evaporation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 127, n. 2, p. 426–431, 2007.
- [32] ŠUTKA, A. et al. Photodoping-inspired room-temperature gas sensing by anatase  $\text{TiO}_2$  quantum dots. *ACS Appl Nano Mater*, v. 4, p. 2522–2527, 2021.
- [33] LIN, M. et al. A durable gas sensor based on  $\text{AgVO}_3/\text{TiO}_2$  nanoheterostructures to ethanol gas. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 961, p. 171103, 2023.
- [34] RAMANAVICIUS, S. et al.  $\text{TiO}_2\text{-x}/\text{TiO}_2$ -structure based ‘self-heated’ sensor for the determination of some reducing gases. *Sensors*, MDPI, v. 20, n. 1, p. 74, 2019.
- [35] TAHA, S. et al. Development of alcohol sensor using  $\text{TiO}_2$ -hydroxyapatite nano-composites. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 240, p. 122228, 2020.
- [36] WU, Z. et al. Facile surface engineering of  $\text{TiO}_2$  nanosheets for enhanced isopropanol sensing under UV irradiation. *ACS Applied Electronic Materials*, ACS Publications, 2024.
- [37] XU, K. et al. MXene derived  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  nanocomposites and well-defined nn heterojunctions for highly efficient lung cancer biomarkers detection. *Ceramics International*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 16155–16165, 2024.
- [38] WAN, G. et al. Preparation of fast response cauliflower-like  $\text{TiO}_2$  materials and its methanol gas-sensitive properties. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 308, p. 117588, 2024.
- [39] QIU, P.; QIN, Y.; XIA, Q. Ultrasensitive gas sensor developed from  $\text{SnS}/\text{TiO}_2$ -based memristor for dilute methanol detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 392, p. 134038, 2023.
- [40] KUMAR, S. et al. A review on hemiresistive gas sensors based on carbon nanotubes: device and technology transformation. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 283, p. 174–186, 2018.
- [41] RAYA, I. et al. A review of gas sensors based on carbon nanomaterial. *Carbon Letters*, Springer, p. 1–26, 2021.

- [42] HAN, T. et al. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 291, p. 107–143, 2019.
- [43] BERWAL, P. et al. Hybrid metal oxide nanocomposites for gas-sensing applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 62, n. 37, p. 14835–14852, 2023.
- [44] BHATI, V. S.; KUMAR, M.; BANERJEE, R. Gas sensing performance of 2d nanomaterials/metal oxide nanocomposites: A review. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 28, p. 8776–8808, 2021.
- [45] NASCIMENTO, R. F. d. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.
- [46] YAMAZOE, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 5, n. 1-4, p. 7–19, 1991.
- [47] ERANNA, G. et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 29, n. 3-4, p. 111–188, 2004.
- [48] KARMAOUI, M. et al. Pt-decorated  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their ability as a highly sensitive ( $< 10$  ppb) acetone sensor for biomedical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 230, p. 697–705, 2016.
- [49] HENRICH, V. *The Surface Science of Metal Oxides*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1994. v. 384.
- [50] MAITI, D. *Defect Laden Metal Oxides and Oxynitrides for Sustainable Low Temperature Carbon Dioxide Conversion to Fuel Feedstocks*. [S.l.]: University of South Florida, 2018.
- [51] FREUND, H.-J.; PACCHIONI, G. Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 10, p. 2224–2242, 2008.
- [52] BIELAŃSKI, A.; NAJBAR, M. Adsorption species of oxygen on the surfaces of transition metal oxides. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 398–406, 1972.
- [53] CHOI, K. J.; JANG, H. W. One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: review and issues. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 10, n. 4, p. 4083–4099, 2010.
- [54] YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, Springer, v. 7, p. 63–75, 2003.
- [55] MIRZAEI, A.; LEONARDI, S.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (vocs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceramics international*, Elsevier, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 2016.
- [56] YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, Springer, v. 7, p. 63–75, 2003.

- [57] JI, H.; ZENG, W.; LI, Y. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 47, p. 22664–22684, 2019.
- [58] WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *sensors*, Molecular Diversity Preservation International, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010.
- [59] DOBROKHOTOV, V.; LARIN, A.; SOWELL, D. Vapor trace recognition using a single nonspecific chemiresistor. *Sensors*, MDPI, v. 13, n. 7, p. 9016–9028, 2013.
- [60] SUN, Y.-F. et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 12, n. 3, p. 2610–2631, 2012.
- [61] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 139, n. 1, p. 1–23, 2007.
- [62] FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; HAMIDON, M. N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 14, n. 5, p. 7881–7939, 2014.
- [63] YOUNG, S.-J. et al. Multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles for acetone gas sensing at room temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 167, n. 16, p. 167519, 2020.
- [64] KUZUBASOGLU, B. A. Recent studies on the humidity sensor: A mini review. *ACS Applied Electronic Materials*, ACS Publications, v. 4, n. 10, p. 4797–4807, 2022.
- [65] KUMAR, A. et al. Semiconductor-metal-oxide-based nano-composites for humidity sensing applications. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 158, p. 112053, 2023.
- [66] FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; URBAN, G. A. Investigation of room temperature protonic conduction of perovskite humidity sensors. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 21, n. 8, p. 9657–9666, 2020.
- [67] YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Theory of power law for metal oxide. *Sensor. Actuat. B-Chem*, v. 128, p. 566–573, 2008.
- [68] GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 26, n. 1-3, p. 1–12, 1995.
- [69] BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of electroceramics*, Springer, v. 7, p. 143–167, 2001.
- [70] QIN, Y.; WANG, X.; ZANG, J. Ultrasensitive ethanol sensor based on nano-*Ag*&*ZnO*-8 co-modified *SnO<sub>2</sub>* with enhanced moisture resistance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 340, p. 129959, 2021.
- [71] LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. ISBN 978-1461453376.

- [72] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 978-0471691050.
- [73] BALASUBRAMANI, V. et al. Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 167, n. 3, p. 037572, 2020.
- [74] ALJARRAH, M.; SALMAN, F. A simple analysis of impedance spectroscopy. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, Springer, v. 102, p. 237–242, 2021.
- [75] ENDRES, H.-E.; DROST, S.; HUTTER, F. Impedance spectroscopy on dielectric gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 7–11, 1994.
- [76] BALASUBRAMANI, V. et al. Electrochemical impedance spectroscopic investigation on detection of h<sub>2</sub>s gas using 2d tio<sub>2</sub>/rgo nano-composites. *Applied Surface Science Advances*, Elsevier, v. 16, p. 100415, 2023.
- [77] FURINI, L. N. et al. Combining impedance spectroscopy and information visualization methods to optimize the detection of carbendazim using layer-by-layer films. *Chemosensors*, MDPI, v. 11, n. 4, p. 213, 2023.
- [78] DUTTA, K. Potential of impedance spectroscopy towards quantified analysis of gas sensors: a tutorial. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 21, n. 20, p. 22220–22231, 2021.
- [79] CHEN, Y. et al. Impedance characterization of elevated temperature carbon dioxide adsorption process on potassium-modified hydrocalcite. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 212, p. 670–675, 2019.
- [80] BOBKOV, A. et al. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-si, por-si incorporated by ni and metal oxides for gas sensors. *Sensors*, MDPI, v. 22, n. 4, p. 1530, 2022.
- [81] FAIA, P. M.; FURTADO, C. S. Effect of composition on electrical response to humidity of tio<sub>2</sub>: Zno sensors investigated by impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 181, p. 720–729, 2013.
- [82] GARCÍA-MARTÍNEZ, C. I. *Gas sensor of Volatile Organic Compounds (VOCs) mixtures*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2024.
- [83] MUTUMA, B. K. et al. Hollow carbon spheres and a hollow carbon sphere/polyvinylpyrrolidone composite as ammonia sensors. *Journal of materials chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 6, p. 2539–2549, 2017.
- [84] MUTUMA, B. K. et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres as chemical vapour sensors. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 22, p. 8418–8427, 2019.
- [85] USMAN, I. B. et al. Magnetic properties of aligned iron containing nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 209, p. 280–290, 2018.

- [86] NXUMALO, E. N. et al. The influence of nitrogen sources on nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Organometallic Chemistry*, Elsevier, v. 695, n. 24, p. 2596–2602, 2010.
- [87] VIVEKCHAND, S. et al. Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 386, n. 4-6, p. 313–318, 2004.
- [88] GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning electron microscope (sem) instrumentation. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, p. 65–91, 2018.
- [89] CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. [S.l.]: Springer, 2016.
- [90] HAUGAN, E. T.; DALSJØ, P. Characterization of the material properties of two fr4 printed circuit board laminates. 2014.
- [91] USMAN, I. B. et al. Carbon coating of gan nanostructures for enhanced sensitivity and selectivity of chemical vapours. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 33, p. 104704, 2022.
- [92] MATSOSO, B. J. et al. Chemical sensing properties of baf2-modified h bn flakes towards detection of volatile organic compounds. *Chemosensors*, MDPI, v. 9, n. 9, p. 263, 2021.
- [93] KOTARSKI, M.; SMULKO, J. Noise measurement setups for fluctuations enhanced gas sensing. *Metrology and Measurement Systems*, v. 16, p. 457–464, 2009.
- [94] KIM, Y. S. et al. Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (voc) in wide concentration range. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 122, n. 1, p. 211–218, 2007.
- [95] PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997. ISBN 978-0070498419.
- [96] WANG, J. et al. Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 139, n. 2, p. 418–424, 2009.
- [97] ISLAM, T.; RAHMAN, M. Z. U. Investigation of the electrical characteristics on measurement frequency of a thin-film ceramic humidity sensor. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, IEEE, v. 65, n. 3, p. 694–702, 2015.
- [98] HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, Elsevier, v. 46, n. 1-8, p. 1–308, 2002.
- [99] KUMAR, U. et al. Exploring the room temperature chemiresistive lpg and humidity sensing properties of mwent/tio2 nanocomposite with dft interpretations. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 379, p. 115851, 2024.
- [100] ZHANG, D. et al. Ultrahigh-performance impedance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled tin disulfide/titanium dioxide nanohybrid film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 266, p. 52–62, 2018.

- [101] SHOOSHTARI, M.; SALEHI, A.; VOLLEBREGT, S. Effect of temperature and humidity on the sensing performance of tio<sub>2</sub> nanowire-based ethanol vapor sensors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 32, n. 32, p. 325501, 2021.
- [102] SOLOMATIN, M. A. et al. The uv effect on the chemiresistive response of zno nanostructures to isopropanol and benzene at ppm concentrations in mixture with dry and wet air. *Chemosensors*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 181, 2021.
- [103] HUANG, H.; HAGHIGHAT, F.; BLONDEAU, P. Volatile organic compound (voc) adsorption on material: influence of gas phase concentration, relative humidity and voc type. *Indoor air*, v. 16, n. 3, 2006.
- [104] HUNTER-SELLARS, E. et al. Adsorption of volatile organic compounds by industrial porous materials: Impact of relative humidity. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 298, p. 110090, 2020.
- [105] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987. ISBN 978-0070517997.
- [106] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001. ISBN 978-0070116825.
- [107] National Institute of Standards and Technology (NIST). *NIST Chemistry WebBook*. <https://webbook.nist.gov>. Acesso em: 29 nov. 2024.