

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE OLIVEIRA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMAS SENSORIAIS
BASEADAS EM POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOTUBOS DE CARBONO
PARA DETECÇÃO DE GASES.**

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

ABRIL DE 2023

VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE OLIVEIRA

Fabricação de caracterização de plataformas sensoriais baseadas em polímeros conjugados e nanotubos de carbono para detecção de gases.

Tese apresentada como requisito à obtenção do título Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada.

Orientador: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati
Coorientador: Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva

Agostini

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

ABRIL DE 2023

O48f

Oliveira, Vinicius Jessé Rodrigues de
Fabricação e Caracterização de Plataformas Sensoriais Baseadas em
Polímeros Conjugados e Nanotubos de Carbono para Detecção de
Gases / Vinicius Jessé Rodrigues de Oliveira. -- Presidente Prudente,
2023

142 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientadora: Clarissa de Almeida Olivati

Coorientadora: Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Ensino Superior. 2. Física da Matéria Condensada. 3. Filmes e
Fibras. 4. Ciências dos Materiais. 5. Sensores. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE VINICIUS JESSE RODRIGUES DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de abril do ano de 2023, às 10:00 horas, no(a) FCT - Unesp/ Câmpus de Presidente Prudente, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VINICIUS JESSE RODRIGUES DE OLIVEIRA, intitulada **Estudo, Fabricação e caracterização de filmes finos de nanotubos de carbono com derivados dos politiofenos, para aplicação em dispositivos sensores de vapores orgânicos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencia e Tecnologia - Unesp/ Campus de Presidente Prudente, Profa. Dra. LUIZA AMIM MERCANTE (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química Geral e Inorgânica / Universidade Federal da Bahia, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina, Profa. Dra. LAURA OLIVEIRA PÉRES PHILADELPHI (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp/ Câmpus de Diadema, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Presencial) do(a) Faculdade de Ciências e Tecnologia/Departamento de Física Química e Biologia / Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

A banca aprovou a mudança de título para:
"Fabricação e caracterização de plataformas sensoriais baseadas em polímeros conjugados e nanotubos de carbono para detecção de gases."

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da Vida.

Aos meus avós, Gisela Siegfriede Patzer e Davi Marques de Oliveira e, pelo amor incondicional, carinho, atenção em todos os anos de minha vida. Agradeço meus pais.

A minha futura esposa Helen Alves, por se dedicar a mim, ser paciente, compreensiva em todos os momentos de crises durante a vida pessoal e acadêmica, me dando apoio em minhas escolhas e trajetórias durante todos esses anos, além do seu carinho e amor.

Agradeço a minha orientadora Clarissa Olivati, por sua compreensão em minhas escolhas, pelos ensinamentos e oportunidades dadas durante todos esses anos acadêmicos.

Ao meu coorientador professor Deuber “Duber”, pelo companheirismo, ensinamentos e dos momentos de descontração

A todos os meus amigos, em especial do grupo LOFF pela parceria, apoio e ajuda nos momentos difíceis, sempre compartilhando experiências e momentos de descontração.

Aos amigos de trabalho do colégio presbiteriano pelo apoio e incentivo.

A professora Dra. Luiza Amim Mercante pela contribuição do trabalho além do aceite em fazer parte de banca.

Ao professor Dr. Henrique pela contribuição como banca durante esta defesa e disponibilidade.

A professora Dra. Laura pelo aceite de convite para defesa e contribuição com o trabalho e participação presencial para esta defesa de título.

Ao prof. Dar Neri Alves por sempre estar presente, desde o período de Graduação, Mestrado e agora, na defesa do Título de Doutorado.

Agradeço a UNESP de Presidente Prudente, espaço onde cheguei sem conhecer ninguém, sem muita bagagem de conhecimento que tenho hoje, sem amigos e colegas de trabalho que tenho hoje, onde pude me desenvolver de maneira como nem imaginei dentro de todas as possibilidades aqui vividas e compartilhadas.

Ao Programa de Pós-Graduação POSMAT, pela oportunidade, pelos financiamentos durante o período, e todo apoio durante o período de pandemia.

Aos órgãos de fomentos CNPq/INEO por todo apoio, financeiro e suporte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a todos que forma fizeram parte da minha vida e contribuíram, mesmo sem perceber, de alguma forma servindo como algo que pudesse ser transformado como algo positivo em toda essa trajetória por todos esses anos.

OLIVEIRA, Vinícius Jessé Rodrigues de. **Fabricação de caracterização de plataformas sensoriais baseadas em polímeros conjugados e nanotubos de carbono para detecção de gases.** 2023. 142p. Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, Presidente Prudente, 2023.

Resumo

Pesquisas acerca de materiais e tecnologias que sejam menos agressivos ao meio ambiente tem impulsionado a busca por soluções ecologicamente corretas ou menos agressivas. Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver dispositivos sensores de gás utilizando materiais orgânicos, tais como polímeros conjugados e nanotubos de carbono como sensores. Para isso, foram empregadas técnicas como Langmuir e Langmuir Schaefer (LS) para processar filmes finos, que permitem o controle ao nível molecular sob substratos para potenciais aplicações pelo controle fino de cada camada depositada na fabricação dos dispositivos. Também foi utilizada a técnica de DropCasting, que consiste em espalhar uma solução concentrada preparada com solvente sobre um substrato sólido, formando uma película de material semicondutor após a evaporação. Outro método utilizado foi a produção de fibras de poli(fluoreto de vinilideno) decoradas com materiais condutores, para proporcionar uma alta área de contato entre o sensor e o vapor de gases avaliados das fibras e a sensibilidade dos materiais sensores. Os filmes assim produzidos e caracterizados por espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) para análise de crescimento e organização dos materiais. As fibras produzidas também foram analisadas por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). Para estudar a condutividade dos materiais na forma de filmes sobre eletrodos interdigitados de ouro, foram realizadas caracterizações elétricas em corrente contínua (I vs V). Além do estudo a respeito da deposição dos filmes, estes também foram avaliados quanto a sua capacidade em detectar vapores de Amônia, Tetrahydrofurano, Toluol e Diclorometano,

e as medidas de corrente pelo tempo (I vs t) foram utilizadas para a análise sensorial. Para resultados, foi utilizada uma análise de Componentes Principais (PCA) que permitiu uma melhor interpretação de cada dispositivo utilizado como sensor, suas possíveis características de agrupamento e possibilidades de aplicação como sensor.

Palavras – Chave: Polímeros Conjugados, Nanotubos de Carbono, Filmes Finos, Sensor de Vapores, Análise de Componentes Principais.

OLIVEIRA, Vinícius Jessé Rodrigues de. **Fabrication and characterization of sensor platforms based on conjugated polymers and carbon nanotubes for gas detection**. 2023. 142p. Thesis presented as a requirement for the degree of Doctor of Science and Technology of Materials, Presidente Prudente, 2023.

Abstract

Research on materials and technologies that are less harmful to the environment has driven the search for ecologically friendly or less aggressive solutions. In this study, the objective was to develop gas sensor devices using organic materials such as conjugated polymers and carbon nanotubes as sensors. To achieve this, techniques like Langmuir and Langmuir-Schaefer (LS) were employed to process thin films, enabling molecular-level control on substrates for potential applications through fine control of each deposited layer in device fabrication. The DropCasting technique was also utilized, which involves spreading a concentrated solution prepared with a solvent on a solid substrate, resulting in a semiconductor material film after evaporation. Another method used was the production of poly(vinylidene fluoride) fibers decorated with conductive materials to provide a high contact area between the sensor and the evaluated gas vapors, enhancing the sensitivity of the sensor materials. The films produced were characterized using UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) to analyze material growth and organization. The produced fibers were also analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM). To study the conductivity of the materials in the form of films on interdigitated gold electrodes, electrical characterizations were performed using direct current (I vs V). In addition to studying the film deposition, the films were also evaluated for their ability to detect Ammonia, Tetrahydrofuran, Toluol, and Dichloromethane vapors, and current-time measurements (I vs t) were used for sensory analysis. Principal Component Analysis (PCA) was utilized for the results, allowing for a better interpretation of each

device used as a sensor, their possible clustering characteristics, and potential sensor applications.

Keywords: Conductive Polymer, Carbon Nanotube, Thin Films, Vapor Sensor, Principal Component Analysis.

Lista de Figuras

Figura 1-Diferença do grau de cristalinidade entre dois polietilenos (maior regularidade): a) Polietileno Linear (90%), b) Polietileno Ramificado (40%) [31].....	25
Figura 2-Observa-se a série de <i>Balmer</i> , que consiste nas linhas espectrais visíveis emitidas pelo hidrogênio quando seus elétrons decaem dos níveis de energia mais elevados (n=3-6) para o nível de energia mais baixo (n=2) [33].	28
Figura 3-Diagrama de Energia de <i>Jablonski</i> para a fluorescência e fluorescência retardada com imagem adaptada [34].....	29
Figura 4-Estrutura do Silício onde cada átomo faz 4 ligações químicas [35].	29
Figura 5-Bandas de energia (BV e BC) para materiais metálicos, semicondutores e isolantes [35].	30
Figura 6-Redes de silício dopadas: (a) tipo n e (b) tipo p [35].....	31
Figura 7-Principais Polímeros Condutores da primeira geração [31].	32
Figura 8-Tipos de ligações químicas ao longo da cadeia de poliacetileno [35].	34
Figura 9-Níveis energéticos dos orbitais moleculares de moléculas com seus HOMO e LUMO e gap [35].	35
Figura 10-Estrutura química do poliacetileno contendo um defeito denominado de sóliton [38].....	36
Figura 11-Níveis do defeito dos Sóliton na cadeia de trans-poliacetileno e os níveis eletrônicos formados no meio da cadeia com suas três possíveis ocupações: com um elétron, vazio e com dois elétrons [38].....	36
Figura 12- Configurações possíveis dos politiofenos com estruturas tipo Cabeça (<i>Head</i>) e Cauda (<i>Tail</i>) [9].	37
Figura 13- Formas alotrópicas do carbono [31].	39

Figura 14-Esquema do mecanismo de detecção de NH ₃ empregando fenômeno de adsorção de gás; (O NTC recebe elétrons do NH ₃).	40
Figura 15-Pintura Hidrográfica [41].	41
Figura 16-Imagem da Cuba original de "Agnes Pockels"[46].	42
Figura 17-Fases do Filme de Langmuir durante a compressão do material.	44
Figura 18-Esquemática de uma deposição LS com substrato na horizontal.	45
Figura 19- Representação esquemática da Técnica de Eletrofiação [62].	47
Figura 20- Estrutura molecular dos polímeros (a) P3HT e (b) P3OT.	49
Figura 21: Nanotubo de Carbono de parede única, octadecilamina funcionalizado.	49
Figura 22: Ácido esteárico (AE)	49
Figura 23: Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)	50
Figura 24 -Representação esquemática dos VOCs utilizados: a) Amônia, b) THF (Tetrahidrofurano), c) Toluol e d) Diclorometano.	50
Figura 25-Representação do eletrodo IDE de Ouro Fabricado por Fotolitografia.	51
Figura 26: Cuba de Langmuir [63].	55
Figura 27: Representação detalhada da compressão da barreira lateral e deposição do filme de Langmuir Schaefer (LS).	56
Figura 28: Representação esquemática da Técnica <i>DropCasting</i> .	57
Figura 29- Técnica mista entre eletrofiação e <i>DropCasting</i> .	58
Figura 30-Microscópio de Força Atômica (AFM) <i>Nanosurf</i> , modelo <i>Easy Scan 2</i> .	60
Figura 31- Perfilômetro Dektak 150 Veeco: Instrumento de medição para análise detalhada de superfícies.	61
Figura 32:Espectrofotômetro UV-Vis <i>Cary 100</i> .	63
Figura 33- Fonte de corrente contínua modelo <i>Keytlhey B2901A</i> .	64

Figura 34- Estrutura esquemática dos sistemas de medição de sensores em atmosfera saturada, conectados a uma fonte de tensão elétrica, com o sensor posicionado dentro do porta-amostras [69].	65
Figura 35-Sistema de Gás montando para fluxo de saturação dentro da capela.....	66
Figura 36- Organização dos pontos (1 até 30) dentro de cada célula para reconhecimento de cada unidade sensorial em sua totalidade.	68
Figura 37-Isotermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir P3HT e suas proporções Puras P3HT 0:1, Misto com Ácido Esteárico P3HT 1:1, e Modificado P3HT 1:1 MOD.....	73
Figura 38-Isotermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir P3OT e suas proporções Puras P3OT 0:1, Misto com Ácido Esteárico P3OT 1:1, e Modificado P3OT 1:1 MOD.....	74
Figura 39- Isotermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir NTC e suas proporções Puras NTC 0:1, Misto com Ácido Esteárico NTC 1:1, e Modificado NTC 1:1 MOD.	76
Figura 40-Gráfico de Módulo de Compressibilidade da molécula anfifílica ideal (Ácido Esteárico) e suas fases de ordenação bem definidas e servindo como base de comparação [49].	78
Figura 41-Módulo de compressibilidade da área (Cs^{-1} vs Å^2) do: a) Isoterma (π -A) P3HT Irregular 1:1 AE, b) Cs^{-1} P3HT Irregular 1:1 AE, c) Isoterma (π -A) P3OT Irregular 1:1 AE, d) Cs^{-1} P3OT Irregular 1:1 AE, e) Isoterma (π -A) NTC Irregular 1:1 AE, f) Cs^{-1} NTC Irregular 1:1 AE.....	79
Figura 42-Espectroscopia UV-Vis dos materiais (P3HT, P3OT e NTC) Solubilizados em Clorofórmio.	81

Figura 43-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos Puros pela técnica LS dos materiais P3HT, P3OT e NTC.	83
Figura 44-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos mistos com Ácido Esteárico pela técnica LS dos materiais P3HT, P3OT e NTC.	84
Figura 45-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos Puros pela técnica <i>DropCasting</i> dos materiais P3HT, P3OT e NTC.....	86
Figura 46-Espectroscopia UV-Vis dos filmes Puros e mistos com Ácido Esteárico fabricados pela técnica LS: a) P3HT Puro LS, b) P3OT Puro LS, c) NTC Puro LS, d) P3HT 1:1 LS, e) P3OT 1:1 LS, f) NTC 1:1 LS.....	87
Figura 47- Medidas de Crescimento dos filmes pela Espectroscopia UV-Vis dos filmes Puros e mistos com Ácido Esteárico fabricados pela técnica LS: a) P3HT Puro LS, b) P3OT Puro LS, c) NTC Puro LS, d) P3HT 1:1 LS, e) P3OT 1:1 LS, f) NTC 1:1 LS.	88
Figura 48-P3HT regioirregular esticando durante uma tentativa de deposição por Langmuir Blodgett.....	89
Figura 49-Imagem de compressão do P3HT puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	90
Figura 50-Imagem da compressão de AE e P3HT (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	90
Figura 51-Imagem de compressão do P3OT puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	92
Figura 52-Imagem da compressão de AE e P3OT (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	93
Figura 53-Imagem de compressão do NTC puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	93

Figura 54-Imagem da compressão de AE e NTCs (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).....	94
Figura 55- Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) das fibras de PVDF fiadas em um tempo de 5 minutos em diferentes ampliações. a) 100 vezes, b) 1000 vezes, c) 10.000 vezes e d) 25.000 vezes.	95
Figura 56- Medidas de AFM do P3HT LS Puro.....	97
Figura 57-Medidas de AFM do P3HT LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.....	97
Figura 58-Medidas de AFM do P3HT Régio irregular filme DropCasting.....	98
Figura 59-Medidas de AFM do P3OT LS Puro.....	98
Figura 60-Medidas de AFM do P3OT LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.....	99
Figura 61-Medidas de AFM do P3OT Régio irregular filme DropCasting.....	99
Figura 62-Medidas de AFM do NTC LS Puro	100
Figura 63-Medidas de AFM do NTC LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.	100
Figura 64-Medidas de AFM do NTC filme DropCasting.	101
Figura 65- Medidas de Corrente por Tensão (I vs V) dos filmes: a) P3HT LS Puro, P3HT LS 1:1, P3HT <i>DropCasting</i> ; b) P3OT LS Puro, P3OT LS 1:1, P3OT <i>DropCasting</i> ; c) NTC LS Puro, NTC LS 1:1, NTC <i>DropCasting</i>	106
Figura 66-Medidas de Gás P3HT Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.	110
Figura 67-Medidas de Gás P3OT Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.	110
Figura 68-Medidas de Gás NTC Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.	111
Figura 69-Diagrama de análise PCA para os filmes Langmuir Schaefer.	119
Figura 70-Diagrama de análise PCA para os filmes <i>DropCasting</i>	119

Figura 71-Diagrama de análise PCA para as fibras de PVDF decoradas.....	120
Figura 72-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com P3HT regioirregulares.....	122
Figura 73-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com P3OT regioirregulares.....	122
Figura 74-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com Nanotubos de Carbono (NTC).....	123

Lista de Tabelas

Tabela 1: Informações dos Gases utilizados sobre os Sensores [9].....	51
Tabela 2- Proporções das Soluções e proporções preparadas durante o estudo no decorrer das técnicas de Langmuir e <i>DropCasting</i>	53
Tabela 3-Parâmetros utilizados para os filmes na técnica de Langmuir.....	72
Tabela 4-Máxima absorção dos comprimentos de onda dos materiais P3HT, P3OT e NTC puros e mistos.	88
Tabela 5: Valores de Rugosidade Média, RMS e Valor Médio das medidas de AFM realizadas.	102
Tabela 6-Média estimada das medidas de perfilometria dos filmes fabricados de P3HT, P3OT e NTC por Langmuir Schaefer ou Dropcasting.	103
Tabela 7-Tabela com proporções e valores de Condutividade e Resistência Elétrica dos filmes sobre o Interdigitado.....	108
Tabela 8- Valores de Coeficiente de Silhueta e Variância das amostras analisadas para combinações PCA.	124

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução Geral	22
1 - Introdução.....	22
1.1 A estrutura de um semicondutor	26
1.2 Estrutura de bandas	29
CAPÍTULO 2 - Materiais Conjugados	32
2.1 Polímeros Conjugados	32
2.1.1 Estrutura eletrônica do Poliacetileno.....	34
2.1.2 Regiorregulariedade de Polímeros Conjugados	37
2.2 - Nanotubos de Carbono	38
2.3 Condução elétrica nas estruturas de Carbono	40
CAPÍTULO 3 – Técnicas e Tecnologias	41
3- Filmes Finos	41
3.1 - Filmes de Langmuir	42
3.2 - Langmuir Schaefer (LS)	43
3.3 - Filmes <i>DropCasting</i>	45
3.4 - Eletrofiação	46
Objetivos.....	48
CAPÍTULO 4 - Metodologia.....	49
4 – Materiais	49
4.1 - Substratos Utilizados	51

4.2 – Métodos	52
4.2.1 - Limpeza dos Substratos Sólidos	52
4.2.2 – Preparo das Soluções	53
4.3 - Filmes Finos.....	54
4.3.1 - Filmes Finos de Langmuir e Langmuir Schaefer (LS)	54
4.3.2 - Módulo de compressibilidade (C_s^{-1}).....	56
4.4 - Filmes <i>DropCasting</i>	57
4.5 Eletrofiação e Fibras Decoradas	58
4.5.1 Eletrofiação de Fibras de PVDF.....	58
4.5.2 Decorando as Fibras de PVDF	58
CAPÍTULO 5: Técnicas de Caracterizações	60
5.1 - Caracterizações Morfológicas	60
5.1.1 - Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	60
5.1.2 - Medidas de Perfilometria	61
5.2 - Caracterizações Ópticas.....	62
5.2.1 - Ângulo de Microscopia de Brewster (BAM).....	62
5.2.3 - Medidas de Espectroscopia UV-Visível	62
5.3 - Caracterizações em Corrente Contínua	63
5.3.1 - Medidas de corrente por tensão (I vs V)	63
5.3.2 - Medida de corrente por tempo (I vs t) na presença de gás	64
5.4 Análise de Componentes Principais ou PCA (Principal Component Analysis) .	66

5.4.1	Análise das Componentes Estatísticas	69
5.4.2	Coeficiente de Silhueta e Variância	70
CAPÍTULO 6 – Resultados e Discussão		72
6.1	- Filmes Finos de Langmuir e Isotermas (π -A)	72
6.1.1	- Isotermas (π -A) P3HT, P3OT e NTC e seus respectivos Módulo de Compressibilidade (Cs^{-1} vs Área).....	77
6.2	- Resultados das medidas de Espectroscopia Óptica UV-Vis, BAM e Perfilometria dos Filmes Finos e <i>DropCasting</i>	81
6.2.1	- Espectroscopia Óptica UV-Vis	81
6.2.2	- Medidas de BAM nos filmes de Langmuir Durante a Compressão	89
6.2.3	- Medidas de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) das Fibras de PVDF.....	94
6.3	– Medidas Morfológicas	96
6.3.1	- Microscopia de Força Atômica dos Filmes Finos LS	96
6.3.2	- Resultados Obtidos das medidas de Perfilometria	103
6.4	- Caracterização Eléctricas em Corrente Contínua das Amostras Langmuir, <i>DropCasting</i> e Fibras Decoradas.	105
6.4.1	- Medidas de Corrente por Tensão (I vs V)	105
6.4.2	- Medidas de Corrente por tempo (I vs t) como sensores de Gás	109
Mecanismos de Detecção e Resposta dos Gases		114
6.5	- Análise de Componentes Principais (PCA).....	116
6.5.1	Análise PCA dos matérias Condutores P3HT, P3OT e NTC.....	117

6.5.2 Análise PCA dos materiais Condutores P3HT, P3OT e NTC	120
6.6 – Trabalhos Publicados e Participação em Eventos.....	125
Participação em Eventos Científicos	125
Artigos completos publicados em periódicos.....	126
Capítulo de livro publicado	128
7 - Conclusões.....	129
REFERÊNCIAS	132

CAPÍTULO 1 – Introdução Geral

1 - Introdução

Nos últimos anos tem se observado o aumento de atividades industriais e até mesmo domésticas que fazem uso de gases e vapores altamente voláteis e tóxicos [1]. As intoxicações em ambientes fechados ocorrem muitas vezes por meio de microintoxicação diária que passam despercebidas, carecendo de uma atenção especial para seus riscos a curto e longo prazo, dessa forma detectores se fazem cada vez mais necessários [2].

Solventes orgânicos como Diclorometano (CH_2Cl_2), Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), Amônia(NH_3), Toluol (C_7H_8) por exemplo, são substâncias incolores e altamente voláteis, que podem ser imperceptíveis em baixas quantidades na atmosfera, sendo assim inalados sem qualquer restrição, sem considerar que podem se misturar a outros odores do ambiente, fato que dificulta sua detecção. Estes e outros vapores podem ser encontrados em ambientes domésticos ou produtos como aerossóis, pesticidas, tintas em spray ou solventes de resina, esmaltes de unha ou até decomposição de matéria orgânica[3,4].

A inalação desses voláteis, seja em poucas quantidades por longos períodos de exposição pode causar sintomas leves como tonturas, náuseas ou dormência nos dedos, ou até mesmo pode resultar em insuficiência respiratória, ou cardíaca, podendo ser algo fatal [5]. O THF, por exemplo, produz sintomas semelhantes, irritando o trato respiratório, dores de cabeça, além de ser considerado um agente carcinogênico para seres humanos [3,4].

Em períodos de inverno acaba sendo comuns notícias de pessoas que acendem churrasqueira ou fazem algum tipo de “combustão controlada” em um quarto ou cômodo fechado se intoxica, e porque o CO_2 possui odor imperceptível termina por inalar esse vapor sem qualquer restrição ocasionando fatalidades [6]. Uma forma de prevenir tais problemas ou

até acidentes fatais seria suprir esta necessidade tecnológica que parece muito distante dos lares simples e ambientes fechados poderia ser com a utilização de sensores compactos e de baixo custo, além de uma divulgação com maior alcance. Divulgação tanto dos riscos quanto das possíveis formas ou dispositivos de segurança, sejam estes fabricados a base de materiais orgânicos que possuam em sua composição polímeros orgânicos ou nanotubos de carbono, sendo estes materiais altamente sensíveis a estes vapores nocivos na fabricação de sensores [7–9], além de se destacarem dentro da comunidade científica e industrial devido ao desempenho de suas propriedades elétricas e mecânicas [10,11].

Para reduzir o custo de confecção destes dispositivos, estes materiais podem ser processados de diversas formas, na forma de filmes finos e também nanofibras eletrofiadas, necessitando de baixa quantidade de material empregado na produção.

A técnica de Langmuir permite um estudo satisfatório e controlado para filmes finos em relação a algumas técnicas de deposição mais comuns. Permite, por exemplo, o controle de espessura dos filmes, economia de material, além da possibilidade de formação de filmes nanoestruturados, no qual nanoestruturação está diretamente ligada a qualidade dos dispositivos confeccionados pelo método de processamento [12–14]. A técnica de eletrofiação também permite a formação de nanofibras eletronicamente ativas com alta área de contato entre sensor e analito.

Com relação à técnica de eletrofiação, ela nos permite a criação de nanofibras de polímeros conjugados aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional que exhibe algumas vantagens como: condutividade elétrica, estrutura porosa e elevada área de superfície [15,16], aumentando a sensibilidade e a resposta do material como dispositivo sensor [11,16].

A técnica de DropCasting que se mostra simples na fabricação de camadas ativas para sensores eletrônicos, método este que se destaca devido ao fácil processamento e fabricação em grandes quantidades de diversos dispositivos [17–19]. Tal técnica é geralmente utilizada para

revestimentos de maneira simplificada requer pouca quantidade de solvente, necessitando de uma superfície em equilíbrio para manter a uniformidade do filme formado. Neste método, a solução preparada é gotejada sobre o substrato sólido e deixado secar sob evaporação [20,21]. Estes filmes quando formados podem apresentar uma não uniformidade total, podendo ser mais espessos no centro da amostra e mais finos em suas bordas, fato devido à interação ainda em sua fase líquida de tensão superficial do solvente e viscosidade da solução, no entanto, estas configurações podem variar dependendo de concentração e solvente utilizado. Devido à simplicidade dos métodos é uma forma alternativa para a fabricação de camadas condutoras poliméricas que exigem uma técnica com diversos parâmetros e um custo e estrutura maior para processamento [20].

Diante deste cenário, alguns materiais apresentam potencial promissor com relação à sensibilidade de vapores, como polímeros orgânicos derivados do politiofeno e nanotubos de carbono (NTC), empregados em diversas áreas da nanotecnologia, e quando processados por técnicas apropriadas podem ser otimizados como sensores [16,22,23].

Para os diversos métodos existentes acabam sendo bastante comum a utilização de materiais orgânicos e polímeros como alvo de camadas ativas de sensores. Essa aplicação ganhou mais notoriedade com o advento dos relatos sobre propriedades condutoras em polímeros que aconteceu em meio a década de 1970, quando os cientistas Heeger, Shirakawa, e MacDiarmid observaram o aumento da condutividade elétrica do poliacetileno em cerca de 10 ordens de grandeza devido à dopagem com iodo [24,25]. Esta ocorrência resultou em uma nova geração de materiais condutores, entre os quais se destacou os politiofenos e seus derivados amplamente estudados e utilizados em diversos dispositivos, como na área de sensores [26–28], no qual será o foco deste trabalho.

Outro fator que pode influenciar no emprego destes materiais seria a própria qualidade, estruturação ou resposta elétrica, além de fácil manipulação estrutural. Dentro dessa classe de

polímeros podemos notar alguns com mais facilidade em organização, já sob substratos outros nem tanto, fato que pode ser relacionado a sua regiorregularidade. Para compreender este fator, podemos considerar a cristalinidade de cada material, no qual esse fator de ser mais cristalino é proporcional a regularidade das cadeias de um polímero. Estruturas que se mostram mais regulares apresentam cadeias que se ordenam melhor em sua rede cristalina, dessa forma estruturas mais regulares são mais susceptíveis a cristalinidade do que os polímeros regioirregulares [29,30].

Podemos relacionar a cristalinidade das cadeias poliméricas e suas características de polaridade da molécula, que podem influenciar em suas características sensoriais seja para detecção de gases ou até luz. Esse efeito não necessariamente sendo algo negativo, pois podem exibir padrões de resposta como sensores únicos que podem modificar como analisamos cada sinal elétrico exibido.

A influência do fator cristalinidade em um polímero mais extenso e o quanto sua regularidade pode influenciar na conformação do polietileno, por exemplo, pode ser observada nas (**Figuras 1 a e b**), no qual podemos observar o quanto o fator cristalinidade após o processo de síntese vai estruturar toda uma rede mais extensa.

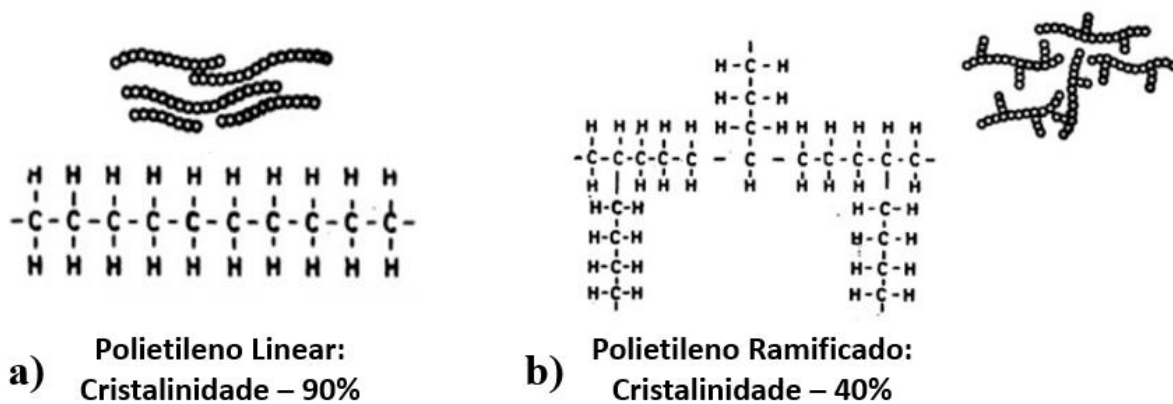


Figura 1-Diferença do grau de cristalinidade entre dois polietilenos (maior regularidade): a) Polietileno Linear (90%), b) Polietileno Ramificado (40%) [31].

Além de polímeros, outros materiais podem ser empregados com sucesso na área de camadas ativas sensoriais como é o caso dos Nanotubos de Carbono (NTC), enroladas na forma de tubos cilíndricos e possuem diversos nano poros em sua estrutura já antes de seu processamento e organização como camada ativa. Tais materiais possuem excelentes propriedades elétricas e mecânicas extremamente resistentes. Relatos iniciais sobre sua descoberta nos leva a 1991 por *Iijima* [32], após usar microscópio eletrônico de transmissão para visualizar a estrutura de carbono. Já haviam produzido estruturas similares, porém seu significado não apresentava sentido até a publicação de *Iijima*, a partir de então inúmeras aplicações tecnológicas tem sido sugeridas, desde LEDs [20,21], transistores [22,23] e sensores de gás [8,24].

Diante das diversas possibilidades de misturas, técnicas de processamento, seja de maneiras simples ou complexos de se trabalhar, este trabalho tem como um de seus objetivos primordiais estudar as influências das técnicas empregadas, das misturas de condutores na confecção de dispositivos sensores, visando uma análise dos métodos e suas propriedades necessárias para se fabricar dispositivos sensores de gás.

1.1 A estrutura de um semiconductor

A maioria dos sólidos naturais é composta por estruturas cristalinas, formadas por diversos átomos que se unem por ligações químicas eletrostáticas, que são fortes o suficiente para manter a estrutura ligada e intacta. Essas ligações incluem ligações covalentes, nas quais os átomos compartilham elétrons, resultando em diferentes níveis de energia para os materiais. Esses níveis energéticos, representados em diagramas de energia, ajudam a classificar os materiais como condutores, semicondutores ou isolantes.

Para facilitar a compreensão desses modelos, utiliza-se o átomo de hidrogênio como base, já que ele possui apenas um elétron e sua absorção ou emissão podem ser estudados de maneira mais simplificada.

A organização estrutural dos átomos exige que os elétrons ocupem níveis de energia discretos e específicos, onde é proibido que um elétron ocupe um nível intermediário, formando o que é chamado de banda proibida ou *bandgap*.

Ao examinar o diagrama de bandas de energia do átomo de hidrogênio, podemos observar que os elétrons podem absorver ou emitir energia de várias maneiras. O estado fundamental, ou nível de energia mais baixo ($n = 1$), é o primeiro nível que um elétron pode ocupar. O próximo é o primeiro estado excitado ou segundo nível, marcado como $n = 2$.

A transição eletrônica ocorre quando um elétron muda de um nível para outro. Quando um elétron absorve um fóton, ele salta de um nível "n" menor para um nível maior, e para manter o equilíbrio das forças de interação eletrostática ele salta para um nível mais distante. O inverso também pode ocorrer, onde o elétron emite energia na forma de luz e retorna a um nível de energia mais baixo e mais próximo do núcleo.

Esses valores de energia ao absorver ou emitir podem ser calculados usando o modelo de bandas para cada nível "n" e podem ser estimados com base na transição eletrônica (**Figura 2**).

É possível calcular os valores de energia envolvidos na emissão ou absorção utilizando o modelo de bandas de Bohr para cada nível n. Esses valores podem ser estimados com base na magnitude do salto ou decaimento durante a transição eletrônica

A diferença de energia $\Delta E_{n_f, n_i}$, entre dois níveis n_f e n_i pode ser representada pela seguinte equação:

$$\Delta E_{n,m} = \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) 13,6 \text{ eV},$$

A energia do fóton emitida ou absorvida também pode ser deduzida utilizando a diferença de energia transacionada utilizando para isso: f que é a frequência da luz absorvida, λ seu comprimento de onda, c a velocidade da luz e h a constante de Planck (igual a $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s).

Por meio da equação

$$\Delta E_{n_f, n_i} = hf = \frac{hc}{\lambda},$$

Os cálculos podem ser estimados de maneira mais simples para o modelo mais simples que é o do átomo de hidrogênio como já mencionado.

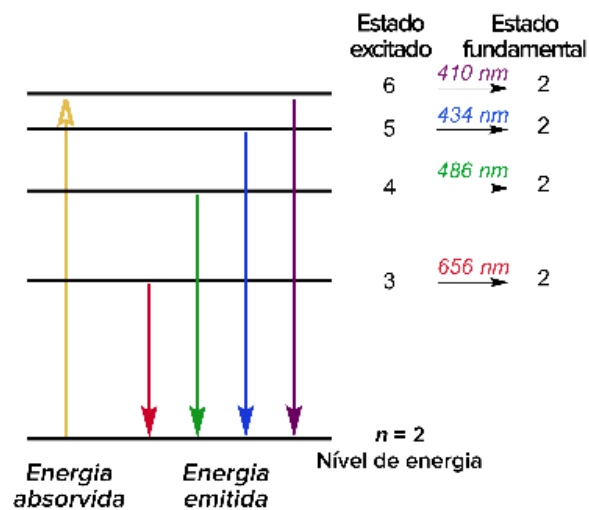


Figura 2-Observa-se a série de *Balmer*, que consiste nas linhas espectrais visíveis emitidas pelo hidrogênio quando seus elétrons decaem dos níveis de energia mais elevados ($n=3-6$) para o nível de energia mais baixo ($n=2$) [33].

1.2 Estrutura de bandas

Nas estruturas sólidas semicondutoras, os átomos são unidos por fortes ligações químicas. Um exemplo comum para entender esses processos é observando a estrutura do Diagrama de Energia de *Jablonski* (**Figura 3**) e a Estrutura do Silício (**Figura 4**).

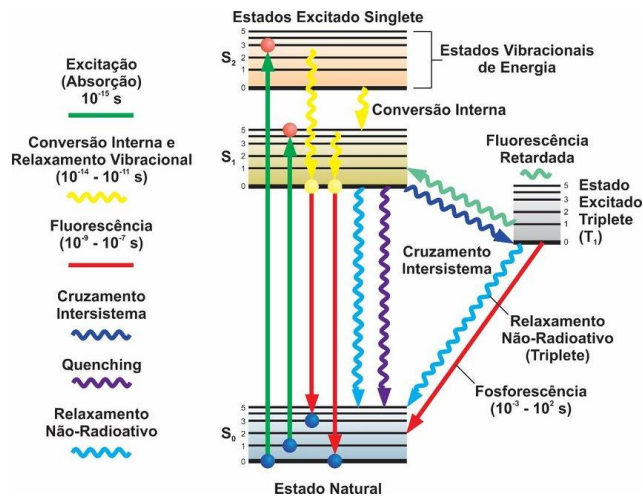


Figura 3-Diagrama de Energia de *Jablonski* para a fluorescência e fluorescência retardada com imagem adaptada [34].

Os vários níveis atômicos formam bandas de energia, e esses níveis são responsáveis por caracterizar as propriedades optoeletrônicas deste semicondutor amplamente utilizado na eletrônica orgânica.

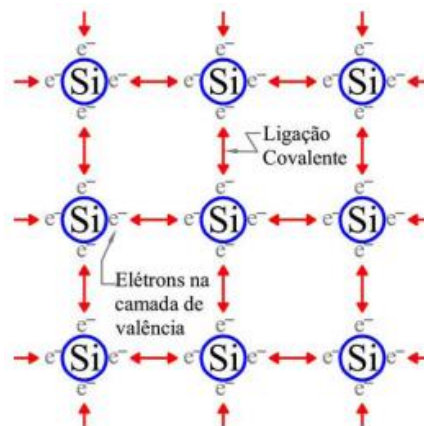


Figura 4-Estrutura do Silício onde cada átomo faz 4 ligações químicas [35].

Em materiais condutores, os elétrons geralmente não preenchem completamente a última banda energética disponível, o que resulta em uma pequena diferença de energia entre a última banda ocupada e a próxima banda vazia. Essa pequena diferença de energia facilita a movimentação dos elétrons de uma banda para outra, contribuindo para a alta mobilidade de elétrons nos materiais condutores.

No entanto, nos materiais semicondutores, a última banda ocupada pelos elétrons, denominada banda de valência (BV), está completamente preenchida, e a próxima banda vazia é chamada de banda de condução (BC). A banda de energia vazia entre a BV e a BC é conhecida como banda proibida ou gap de energia (E_{gap}). Essa banda proibida representa uma barreira para os elétrons se movimentarem dentro do material semicondutor sendo essa a característica que determina se o material é um condutor, semicondutor ou isolante (**Figura 5**)

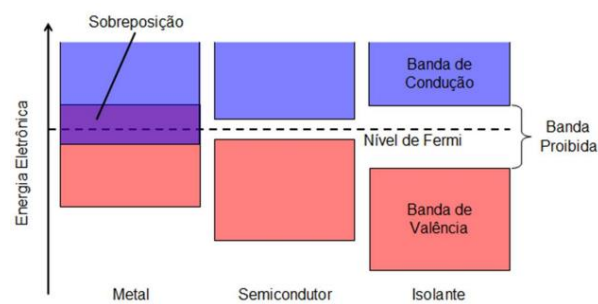


Figura 5-Bandas de energia (BV e BC) para materiais metálicos, semicondutores e isolantes [35].

Ao dopar o silício com um elemento químico como o Boro, ocorre a substituição do átomo de silício por um de Boro na estrutura cristalina. Isso resulta em um átomo de silício que não forma uma ligação química. O átomo de silício possui quatro elétrons na camada de valência, enquanto o boro possui apenas três. Como resultado, o cristal de silício fica dopado com tipo p, tornando-se um condutor extrínseco (**Figura 6**).

Por outro lado, o tipo n de sistema acontece quando um átomo de silício é substituído por um átomo que possui um elétron sobrando, como o átomo de fósforo que possui 5 elétrons em sua camada de valência.

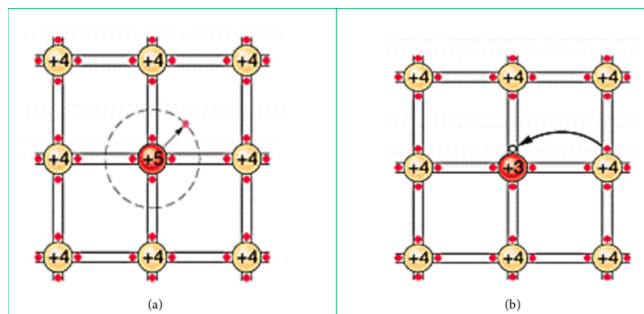


Figura 6-Redes de silício dopadas: (a) tipo n e (b) tipo p [35].

Através do processo de dopagem, é possível aumentar a condutividade elétrica dos materiais semicondutores. No caso da dopagem tipo p, a inserção de átomos aceitadores, como o Boro, faz com que o cristal possua uma quantidade de buracos móveis na banda de valência, enquanto na dopagem tipo n, os átomos doadores, como o Fósforo, introduzem elétrons na banda de condução. Isso faz com que a condutividade do material seja aumentada, uma vez que os elétrons ou buracos móveis podem facilmente se movimentarem pela rede cristalina. Além disso, os elétrons situados nos níveis doadores podem ser facilmente promovidos para a Banda de Condução e possuem alta mobilidade.

CAPÍTULO 2 - Materiais Conjugados

2.1 Polímeros Conjugados

A indústria de transformação de plásticos está entre as cinco que mais empregam no Brasil e conforme a Associação Brasileira da Indústria de Plásticos, no qual este índice indicam aumentos consecutivos quando comparados a anos anteriores [36]. Muito dos polímeros que conhecemos hoje de uso comum em nosso dia a dia, já existiam ou eram empregados em sua forma mais natural desde a antiguidade, já que egípcios e romanos faziam uso de resinas, graxa e látex, no entanto, somente a partir do século XIX os compostos poliméricos começaram a ser sintetizados em laboratório. Com registros indicando a primeira blenda/mistura entre dois polímeros patenteada em 1846 por *Alexander Parkes*; e a primeira resina comercializada no ano de 1868 [31].

Os polímeros condutores que utilizamos hoje, são basicamente polímeros com ligações conjugadas que possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica, seja pela adição de um portador de carga ou por sua retirada. Dessa forma, os polímeros conjugados passaram a existir no mercado, podendo ser empregados e encontrados em diversas aplicações. Na **Figura 7** temos os polímeros condutores que deram início a primeira geração dessa classe de materiais.

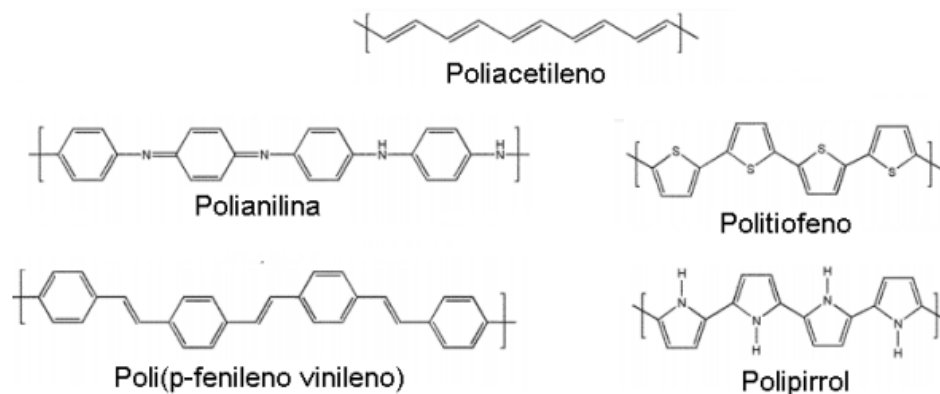


Figura 7-Principais Polímeros Condutores da primeira geração [31].

É importante ressaltar que um polímero conjugado para fins sensoriais, deverá ser facilmente oxidado ou reduzido. Isso ocorre devido à facilidade em que os elétrons π possam ser removidos ou adicionados na molécula, sem que seja necessário a quebra das ligações. Por conta disso, polímeros com insaturações conjugadas são candidatos a possuírem características semicondutoras [37].

A classe dos polímeros condutores Politiofenos são polímeros conjugados que possuem em sua cadeia anéis tiofênicos, no qual apresentam boa solubilidade e processabilidade, além de alta capacidade condutividade elétrica quando dopados. Essa possibilidade permite ao politiofeno ser empregado nas mais diversas aplicações, como sensores termoeletricos, OLED's, biosensores, baterias, dispositivos de armazenamento de informação, ou dispositivos fotovoltaicos [37].

Os politiofenos possuem uma característica muito peculiar com relação a suas propriedades crômicas, bem diferente de todos os outros polímeros semicondutores [8]. Estas mudanças de propriedades crômicas ocorrem devido a mudanças de absorção óptica dentro do espectro Ultravioleta-Visível, quando algum estímulo físico ou químico é dado a molécula. Além destes, deve-se ressaltar que a própria composição atmosférica pode gerar mudanças nestes polímeros, que quando não detectadas por espectro de absorção óptica, podem ser detectados quando submetidos a caracterizações elétricas. Estas alterações indicam a reatividade destes polímeros condutores com gases ou vapores presentes no ar, que durante a interação podem oxidar ou reduzir suas ligações conjugadas, indicando um grande potencial destes materiais para o estudo, caracterização e detecção de vapores na forma de sensores.

Os polímeros condutores são estruturas orgânicas compostas por átomos de carbono que alternam entre ligações simples e duplas. Um exemplo desse tipo de polímero é o poliacetileno (PA), que apresenta uma macromolécula com a fórmula química repetida $-(C_2H_2)_x-$. Essa molécula é frequentemente utilizada como modelo para polímeros condutores devido à

simplicidade de sua estrutura e à facilidade de observação das ligações simples entre os átomos de carbono, representadas por ligações do tipo σ entre os átomos de carbono.

As moléculas orgânicas conjugadas também apresentam essa alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, sendo o PA um protótipo desses polímeros. No caso do trans-PA, o índice de polimerização pode chegar a milhares, e as ligações simples ao longo da cadeia são da ordem de 1,44 Å, enquanto as duplas são um pouco menores, com um comprimento de cerca de 1,34 Å. As ligações duplas são formadas por uma ligação σ e uma do tipo π , enquanto os hidrogênios são ligados a cada carbono por ligações do tipo σ (**Figura 8**) [35].

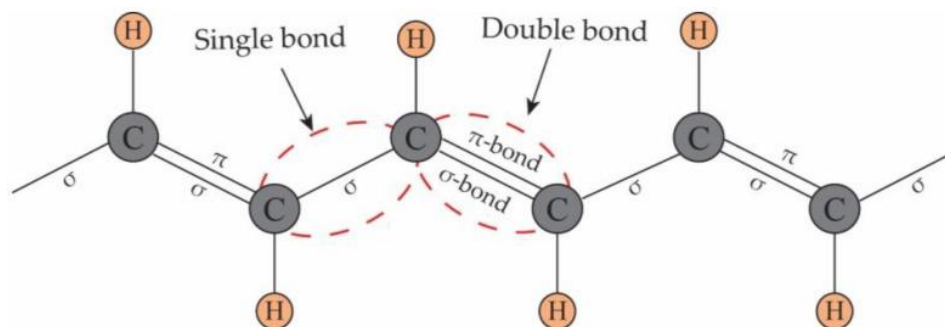


Figura 8-Tipos de ligações químicas ao longo da cadeia de poliacetileno [35].

2.1.1 Estrutura eletrônica do Poliacetileno

Os orbitais σ conectam os átomos de carbono ao longo da cadeia do polímero, enquanto os orbitais π se projetam perpendicularmente à cadeia e são responsáveis pelas propriedades eletrônicas da macromolécula. Os níveis energéticos dos orbitais π são esboçados na **Figura 9**, mostrando a evolução de $x = 1$ a x muito grande. Há um gap de energia entre o nível do orbital ligante π e do orbital antiligante π^* , e à medida que x aumenta, mais orbitais π e π^* são agregados, formando assim uma banda de energia π e outra π^* , separadas por um gap de energia (E_{gap}), em uma estrutura energética típica de um semicondutor.

Portanto, a molécula de poliacetileno é considerada um semicondutor unidimensional, uma vez que os níveis orbitais de menor energia estão totalmente ocupados por elétrons e os de maior energia totalmente vazios. Em um sistema molecular, o gap de energia proibido é definido pela distância energética entre o orbital mais elevado ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*), equivalente à banda de valência (BV), e o orbital desocupado de menor energia (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), equivalente à banda de condução (BC) (**Figura 9**).

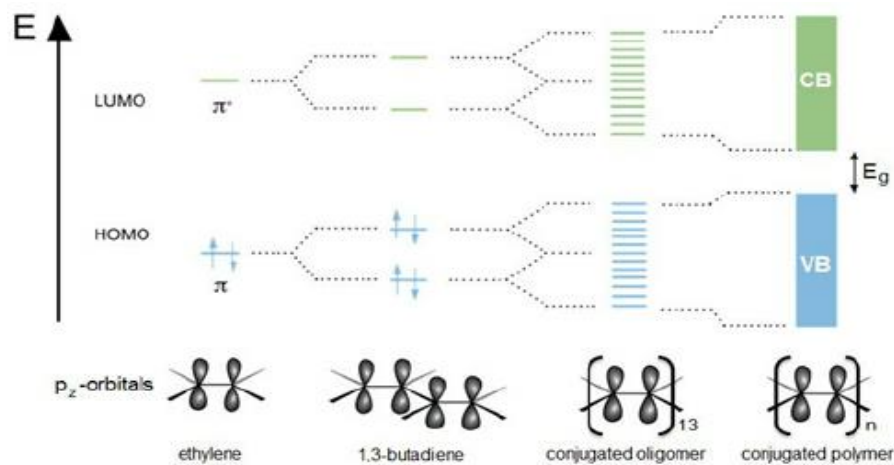


Figura 9-Níveis energéticos dos orbitais moleculares de moléculas com seus HOMO e LUMO e gap [35].

Através da dopagem química, é possível criar um defeito na molécula de trans-PA, o que pode ser realizado por um processo de oxidação. Esse defeito rompe uma ligação, originando um radical livre que divide a molécula em duas conformações perfeitamente simétricas, uma com sequências de ligações simples-duplas e outra com duplas-simples, como ilustrado na **Figura 10**.

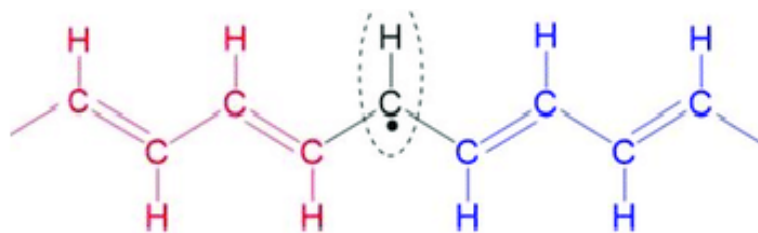


Figura 10-Estrutura química do poliacetileno contendo um defeito denominado de sóliton [38].

O elétron do carbono que perde sua ligação química tem seu estado energético deslocado para o meio da banda proibida, gerando um estado energético chamado de sóliton neutro, conforme demonstrado na **Figura 11**.

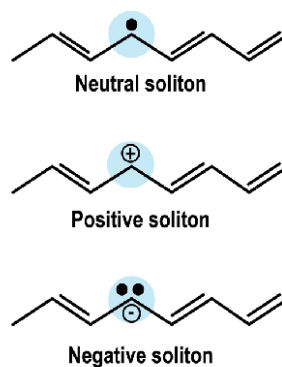


Figura 11-Níveis do defeito dos Sóliton na cadeia de trans-poliacetileno e os níveis eletrônicos formados no meio da cadeia com suas três possíveis ocupações: com um elétron, vazio e com dois elétrons [38].

Embora a molécula seja eletricamente neutra, ela apresenta spin $1/2$. No entanto, se a molécula perder esse elétron, tornando-se carregada positivamente, seu spin passa a ser zero. Já se adquirir um elétron adicional, emparelhando-se com o já existente, a molécula se torna negativamente carregada e mantém spin zero.

Dessa forma, podemos retomar que o Sóliton é um tipo de defeito molecular que surge quando há uma ruptura de ligação π em uma molécula conjugada, como no poliacetileno. Esse defeito leva à formação de uma nova conformação molecular que apresenta um estado energético intermediário dentro do *gap* proibido, conhecido como sóliton neutro. Esse estado é capaz de se mover ao longo da cadeia polimérica sem sofrer dispersão de energia, tornando-se

um portador de carga elétrica estável e, portanto, muito importante para a condução de eletricidade em polímeros conjugados.

2.1.2 Regiorregularidade de Polímeros Conjugados

O fator de regularidade ou regiorregularidade apresenta grande influência durante a fabricação destes materiais poliméricos condutores, e conseqüentemente na forma de ação como camadas ativas sensoriais.

A regioirregularidade em polímeros conjugados ocorre devido à falta de ordem na seqüência dos monômeros que compõem a cadeia polimérica. Essa falta de ordem pode afetar a organização da cadeia polimérica, bem como suas propriedades físicas, ópticas e elétricas.

A regioirregularidade ocorre devido à alternância de posição entre a ligação dos radicais e suas cadeias laterais conectados à cadeia principal do polímero, gerando três possíveis organizações entre cabeça e cauda (**Figura 12**). Essas possibilidades podem ou não favorecer o polímero como sensor, afetando sua conformação molecular e suas propriedades físicas e químicas. A regioirregularidade também pode afetar a capacidade do polímero em absorver ou emitir luz em diferentes comprimentos de onda, além de afetar a mobilidade dos elétrons ao longo da cadeia polimérica, alterando o valor de "gap".

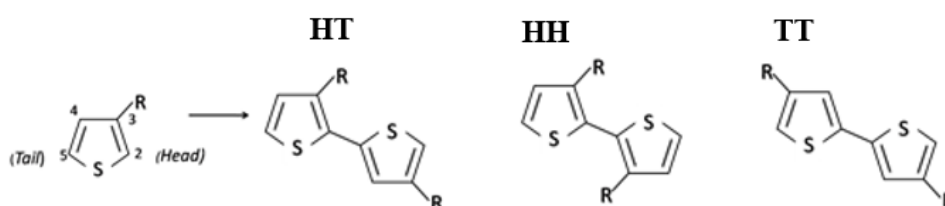


Figura 12- Configurações possíveis dos politiofenos com estruturas tipo Cabeça (*Head*) e Cauda (*Tail*) [9].

Os polímeros regioirregulares apresentam torção em suas cadeias devido ao controle regioquímico das diferentes ligações, gerando um aumento no ângulo de torção entre os anéis tiofênicos, o que pode levar à perda de conjugação. Esse aumento no ângulo de torção entre os anéis pode gerar maiores *bandgaps*, alterando valores de condutividade elétrica, dentre outras propriedades.

Por outro lado, polímeros preparados com controle regioquímico possuem somente ligações do tipo HT (cabeça-cauda) e são conhecidos como regiorregulares. Podemos considerar irregulares aqueles que apresentam regularidade HT menor que 92 % de padronização durante sua síntese.

Diante dessa configuração entre Cabeça (*head*) e Cauda (*tail*), esses polímeros fornecem cadeias planares que se organizam em 3 dimensões, permitindo caminhos para a condutividade intercadeia e intracadeia, produzindo polímeros altamente condutores. Já os polímeros irregulares com menos de 92 % de HT, contêm misturas entre os diferentes tipos de ligações, podem ser chamados de regioirregulares ou também de non-HT, e podem apresentar ligações do tipo HH (cabeça-cabeça) e TT (cauda-cauda), gerando maiores *bandgaps* devido ao aumento no ângulo de torção entre os anéis [9] .

2.2 - Nanotubos de Carbono

Em 1991, a descoberta acidental dos nanotubos de carbono por Iijima aconteceu durante tentativas de fabricação de materiais à base de fulerenos [32,39]. Esses fulerenos, geralmente esféricos, foram encontrados juntamente com estruturas cilíndricas compostas por vários tubos, em meio a outras estruturas de carbono amorfo.

Os Nanotubos de Carbono (NTCs) são uma forma alotrópica do carbono, assim como o grafite, o diamante e o próprio fulereno (**Figura 13**). Sua estrutura é composta apenas por

ligações entre átomos de carbono e possui diversas formas possíveis, diferenciando-se devido às ligações interatômicas e à hibridização de seus orbitais no momento da ligação [32,39]. Portanto, os NTCs representam uma nova classe de materiais baseados em carbono, que podem sofrer modificações em sua organização a altas temperaturas, formando os chamados nanotubos de carbono.

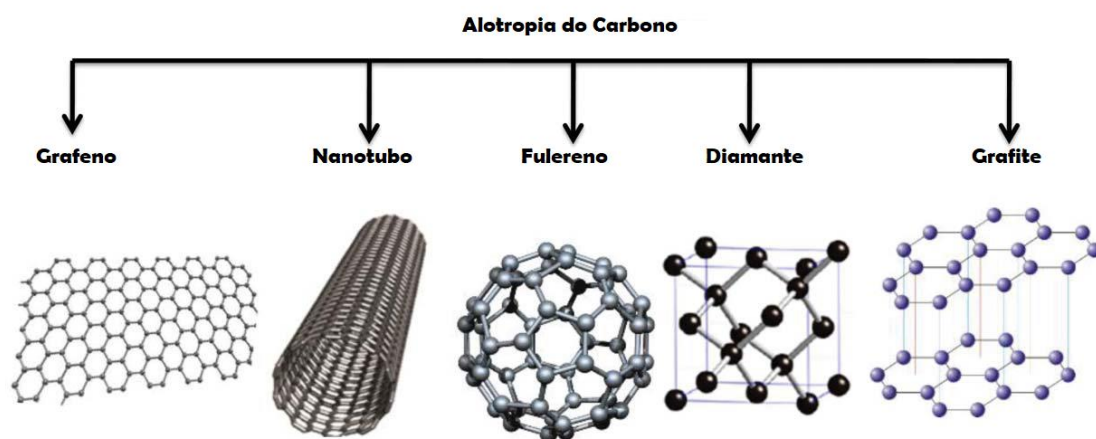


Figura 13- Formas alotrópicas do carbono [31].

Baseado na forma como são constituídos, podemos dividir em duas classes gerais, os nanotubos de carbono que apresentam parede única, e o de paredes múltiplas constituídos geralmente por mais de uma camada de Grafeno.

A forma como se organiza a estrutura de carbono e o ângulo de enrolamento das paredes de grafeno alteram toda a natureza do material, mudando bem mais do que a estrutura física como seu diâmetro ou raio estrutural, fatores estes que podem influenciar a rigidez mecânica e na condutividade elétrica de cada forma alotrópica, podendo dessa forma exibir características diversas e classificações de estruturas condutoras ou semicondutoras [39].

2.3 Condução elétrica nas estruturas de Carbono

Ao observar os anéis hexagonais no grafite, podemos entender por que ele é um bom condutor de eletricidade: esses anéis possuem ligações pi (π) conjugadas, permitindo a migração dos elétrons (**Figura 14**). No grafite, os átomos de carbono possuem uma hibridização sp^2 , o que significa que eles estão dispostos em um arranjo plano. Esses átomos de carbono formam folhas sobrepostas em planos paralelos. Além disso, existem ligações entre os planos, que são mais fracas e permitem que os elétrons se movam entre eles. Essa transferência de elétrons entre planos é o que permite a condução da eletricidade [40].

Nesse caso as bandas π formadas nos planos formam a região de Fermi, responsável pelas características de transporte dos elétrons, de forma que possam determinar a velocidade dos elétrons e, conseqüentemente, sua capacidade de transporte de cargas. Além disso, desempenha um papel em outras propriedades como a de absorção e emissão de luz, influenciando as transições eletrônicas e afetando as propriedades ópticas do material [40].

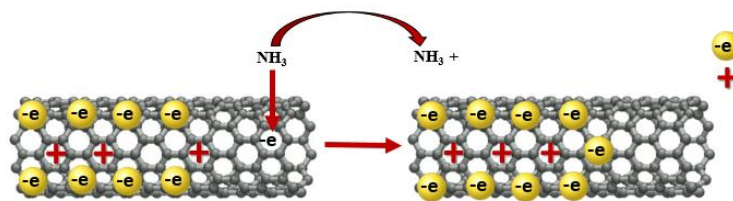


Figura 14-Esquema do mecanismo de detecção de NH_3 empregando fenômeno de adsorção de gás; (O NTC recebe elétrons do NH_3).

Essa conformação atômica dificulta o trânsito dos elétrons de modo linear, tornando o diamante um mau condutor de eletricidade. No entanto, o diamante é um bom condutor térmico, já que sua estrutura com poucas falhas e muito bem "amarrada" permite a condução rápida da energia cinética dada pelo calor.

CAPÍTULO 3 – Técnicas e Tecnologias

3- Filmes Finos

O conceito de filmes finos formados em uma superfície aquosa surgiu em meados do século XII, no Japão, com a técnica de Sumi Nagashi, técnica que fazia uso de um recipiente contendo água, e nesta superfície aquosa eram realizadas pinturas com tintas à base de óleo, de modo que a imagem feita pelo artista se mantinha na superfície e poderia ser transferida para uma superfície sólida quando imersa nessa pintura sobre a água (**Figura 15**). Esta técnica foi utilizada sobretudo no design de capa de livros, e que acabou se difundindo nos séculos seguintes para o resto do mundo.

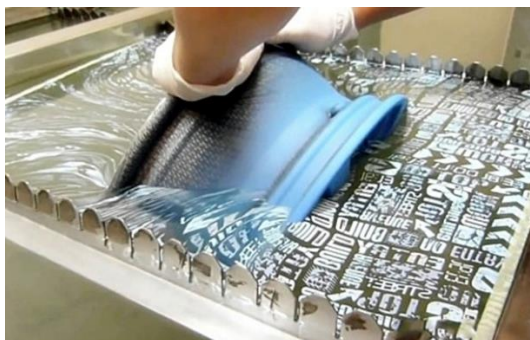


Figura 15-Pintura Hidrográfica [41].

Atualmente no século XXI uma versão da antiga técnica japonesa é conhecida como “pintura hidrográfica” que é amplamente utilizada na customização de peças e acessórios através da imersão, recobrando diversas superfícies no “adesivo sobre a água”.

A técnica de filmes finos ainda no século XVIII foi empregada por Benjamin Franklin com estudos sobre monocamadas aquosas, estudando os efeitos do óleo espalhado sobre rios e lagos, no qual um efeito de calmaria sobre as ondas pode ser observado, e posteriormente aperfeiçoado pelo Lorde Rayleigh, que estudando mais a fundo o efeito destas finas camadas

de óleo, estimou pela primeira vez a espessura de uma película sobre a água, com espessura média em torno de 1,63 nm como foi publicado em 1890 [42].

Todos estes trabalhos serviram de inspiração para uma Senhorita alemã chamada *Agnes Pockels*, a estudar na pia de sua cozinha o fenômeno de tensão superficial.

Com o auxílio de seu irmão que era professor na Universidade de *Göttingen* na Alemanha, ela tinha acesso a textos e artigos científicos que lhe permitia construir seu conhecimento e formular um aparato que utilizava uma calha de lata, com uma tira móvel de estanho em cima, no qual ela enchia a calha com água e impurezas, e ao mover a partição ela poderia medir as diferenças de tensão superficial entre a água e as impurezas adicionadas [10,42–45] (**Figura 16**).

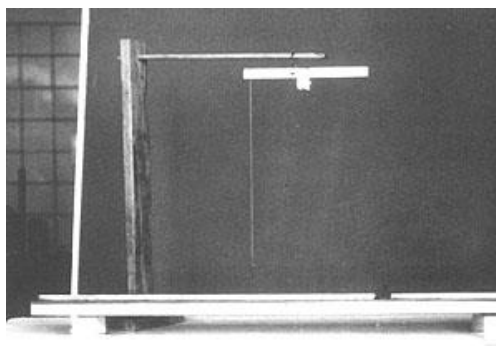


Figura 16-Imagem da Cuba original de "Agnes Pockels"[46].

3.1 - Filmes de Langmuir

Através dos resultados e observações baseados nos relatos de *Agnes Pockels*, trabalho publicado na revista científica “*Nature*” [47]. Irving Langmuir aperfeiçoou o processo, resultando nos estudos sobre o comportamento de filmes monomoleculares pela “Cuba de Langmuir” estudando apenas seu comportamento sob a subfase aquosa formada.

Partindo desse conceito de estabilidade e comportamento sob subfase líquida, surgiu a contribuição de Katharine Blodgett, para depositar estas monocamadas formadas em agora sob substratos sólidos através da imersão vertical do substrato, técnica que ficou conhecida como técnica de Langmuir Blodgett (LB) [48], sendo esta uma variação da técnica implementada até os dias de hoje. Uma variação desse processo surgiu pouco depois desenvolvida por *Vicent Schaefer*, onde o processo seria a técnica de Langmuir Schaefer (LS) (**Figura 17**), sendo a forma de posição só que agora de posicionamento horizontal do seu substrato sólido [18,45].

Atualmente as técnicas de LB e LS têm se mostrado bastante promissoras para a produção de filmes finos com relação as demais, oferecendo algumas vantagens como controle de espessura do material, e um ordenamento molecular do filmes finos, no qual este controle favorece e potencializa as qualidades e características de dispositivos eletrônicos, fato que se deve a organização do material que está diretamente ligada a organização molecular do material processado [13,49].

3.2 - Langmuir Schaefer (LS)

A forma de depositar do substrato pode variar conforme a natureza do material ou alguma finalidade específica da aplicação final. A escolha pela deposição horizontal do substrato pode ser implementada devido a alguns fatores tais como, impossibilidade de se realizar por LB ou monocamada formada muito rígida em subfase aquosa, além da possibilidade de comparação ao alterar o método de deposição em uma Cuba de Langmuir.

O processo de limpeza, estudo e deposição é análogo ao realizado com a modalidade do filme LB, no qual a película formada sobre a subfase aquosa para a transferência por Langmuir Schaefer (LS) é caracterizado como uma ou mais monocamadas depositadas através do contato horizontal no substrato sólido [50,51]. Para se garantir a melhor deposição da camada

nanoestruturada, visto que o processo pode ser em parte manual ou eletrônico, o substrato é imerso e retirado horizontalmente sobre a monocamada formada na Cuba (Figura 17), enquanto o sensor registra a variação de tensão superficial em que se encontra a monocamada.

De acordo com a literatura o filme idealizado de Langmuir é obtido quando as moléculas se organizam de maneira homogênea e bem distribuída como representado na isoterma (π -A) ideal do Ácido Esteárico (Figura 17). Consideramos como o melhor estado de organização molecular do filme durante a chamada “Fase Sólida”, com as moléculas melhores ordenadas. As fases de organização podem ser observadas na ilustração da Figura 17 a seguir[48,52].

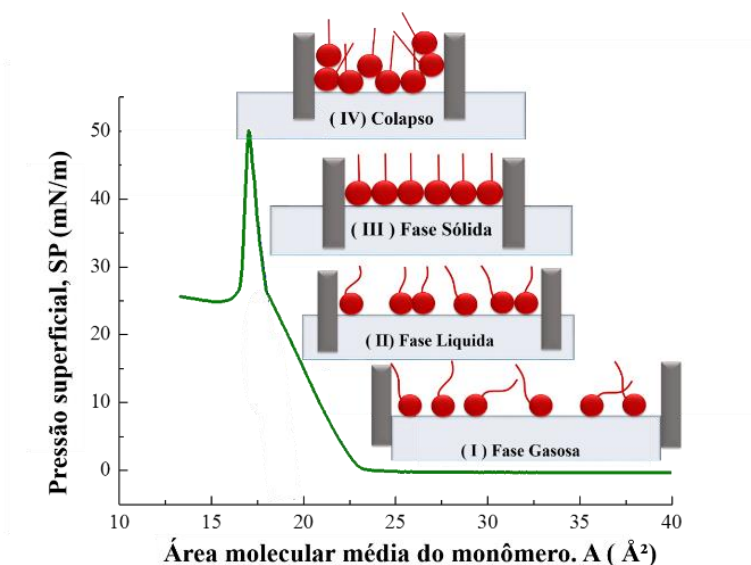


Figura 17-Fases do Filme de Langmuir durante a compressão do material.

Durante o processo de compressão do material na subfase aquosa de uma Cuba de Langmuir, observa-se na isoterma de tensão superficial por área (π -A), uma interação cada vez maior do material conforme a área da Cuba é reduzida, e de acordo com a característica de cada material podemos notar semelhanças e diferenças durante este importante processo de estudo prévio acerca do filme de Langmuir [53]. Alguns materiais instáveis podem apresentar anomalias durante a compressão como diminuição da área molecular como se estivesse

removendo massa/material, fato que ocorre devido à instabilidade do material e sua alta flexibilidade devido à grande cadeia polimérica [53,54].

A fase mais organizada desse filme sobre a água ocorre na chamada fase sólida ou condensada devido à grande densidade de moléculas agrupadas, no qual o filme pode ser depositado sobre um substrato através da imersão vertical (LB) ou horizontal do substrato (Langmuir Schaefer (LS) [13,55] (**Figura 18**).

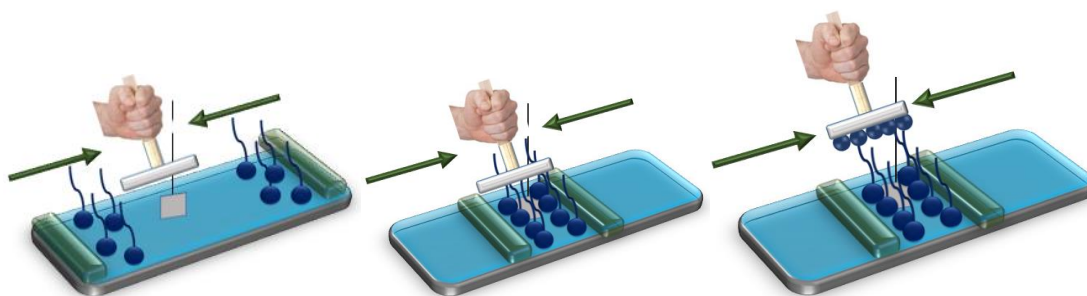


Figura 18-Esquemática de uma deposição LS com substrato na horizontal.

Este processo é realizado de maneira lenta e cuidadosa para alterar o menos possível a pressão de superfície no qual o material se encontra. Esta **Figura 18** ilustra o processo que é parte por *software* o controle da Cuba e parte manual o controle do substrato sobre a subfase aquosa.

3.3 - Filmes *DropCasting*

A metodologia “*DropCasting*” se trata de uma técnica simples para deposição de material sobre um substrato sólido ou até flexível, e acima de tudo é um método de baixo custo e rápida execução. O procedimento necessita de uma solução, no qual um material é dissolvido preferencialmente em um solvente volátil, e quando é espalhado sobre um substrato ocorre a evaporação do solvente até a formação da película / monocamada apenas composta pelo material restante sob a superfície espalhada (**Figura 19**). A princípio, com o espalhamento da

solução em superfície regular é formado uma gota mantida por tensão superficial devido a forças de *Van der Waals*, e com o decorrer de sua evaporação essa tensão vai se dissipando até a completa evaporação do solvente, permitindo uma camada sólida de material [56].

Mesmo com a possibilidade de controles experimentais como temperatura ambiente ou equilíbrio do substrato, essa técnica apresenta algumas limitações, como o baixo controle da formação material na forma de filme que muitas vezes nem se encontra na dimensão de filmes em escala nanométrica, resultando em superfícies craqueladas, rachadas ou formando pequenos aglomerados e ilhas de material, gerando uma superfície irregular e não homogênea, mas, devido a sua praticidade é bastante utilizada como teste de comparação ou parâmetro de possível organização com outros métodos [57,58].

A técnica de *DropCasting* é geralmente utilizada para revestimentos de maneira simplificada, pois requer pouca quantidade de solvente e praticidade, necessitando de uma superfície nivelada para manter a uniformidade do filme formado. Neste método, a solução preparada é gotejada sobre o substrato sólido e deixado secar sob evaporação natural [20].

3.4 - Eletrofição

O processo ou técnica de eletrofição é formalmente conhecido e utilizado desde a década de 1930, no entanto, somente com as recentes descobertas e aplicações da nanotecnologia foi amplamente empregada e reconhecida. Antes disso os processos de eletrofiar visavam confeccionar tecidos e afins. O potencial e a possibilidade de produzir nanofibras com o aperfeiçoamento da técnica tem sido investigado e aperfeiçoado, isso visando processar os materiais como soluções condutores elétricos ou não em micro ou nano escalas para diversas aplicações dentro da eletrônica orgânica, além de diversas caracterizações ópticas,

eletrônicas e morfológicas e sensoriais. Soluções que após tomarem forma de fibras mantêm sua característica condutora sobre superfícies diversas, possibilitando muitas aplicações. A junção de nanofibras e condução de eletricidade pode ser utilizada para formar redes com ampla área de contato, sendo dessa forma um processamento bastante vantajoso para superfícies que necessitem de maior superfície de contato como sensores [59].

Apesar do procedimento parecer um método simples de eletrofiar um material em solução viscosa, seu processamento pode sofrer diversas influências, e por isso alguns parâmetros podem ser favoráveis ou não dependendo de sua finalidade. A distância entre agulha e base do coletor de fios, a velocidade de rotação do coletor utilizado, a vazão da injeção do fluído durante o processo, a viscosidade do fluído, a densidade dos materiais utilizados, a umidade relativa do ambiente, o potencial elétrico utilizado, o solvente utilizado na solução dentre outras variáveis. Além de se determinar a concentração ideal da mistura para se manter uma viscosidade ótima entre o sólido e líquido (**Figura 19**) [60,61].

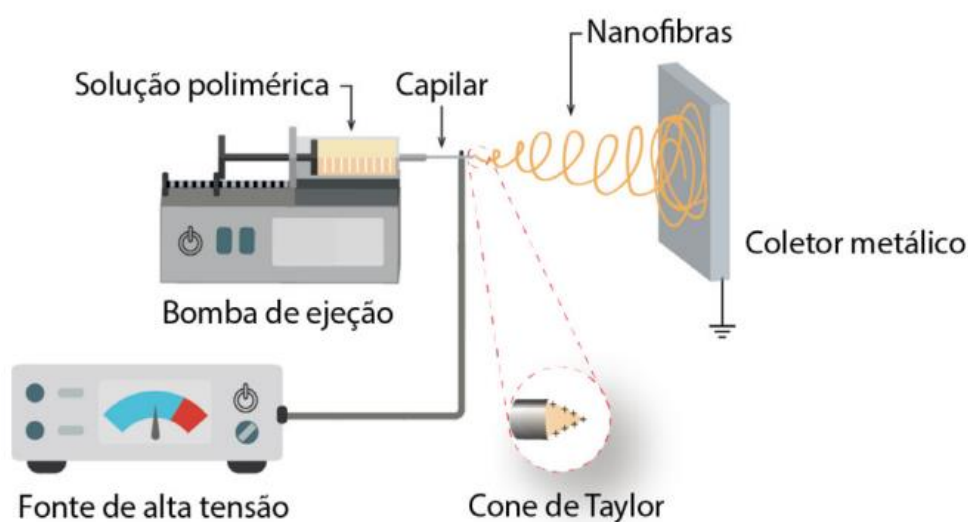


Figura 19- Representação esquemática da Técnica de Eletrofição [62].

Nesse sistema, a configuração horizontal é adotada para facilitar a produção contínua e uniforme das fibras. Geralmente, o sistema consiste montado em uma bancada horizontal são posicionados com os componentes principais como esquematizado na **Figura 19**.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivos o estudo e a caracterização de polímeros regioirregulares P3HT e P3OT, além de Nanotubos de Carbono. Também busca-se realizar a preparação desses materiais em solução, dissolvendo-os no Clorofórmio, juntamente com misturas de outros materiais, como Ácido Esteárico, quando aplicados à técnica de Langmuir. Além disso, pretende-se fabricar filmes de Langmuir, filmes DropCasting e fibras eletrofiadas como camada ativa de sensores. Serão realizadas comparações entre os materiais condutores e suas misturas, considerando as técnicas empregadas, bem como a análise combinada de informações sobre suas características ópticas, morfológicas, elétricas e dos dispositivos sensores.

CAPÍTULO 4 - Metodologia

4 – Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram os polímeros conjugados, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (**Figura 20-a**) CAS N.º 156074-98-5, poli(3-octiltiofeno) (P3OT) (**Figura 20-b**) CAS N.º 104934-51-2 regioirregulares. Também foram utilizados Nanotubos de Carbono (NTC) de parede única (octadecilamina funcionalizado) (**Figura 21**) CAS N.º 652482. Ácido esteárico (AE) (**Figura 22**) CAS N.º 67701-03-5, adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich e estão esquematizados a seguir.

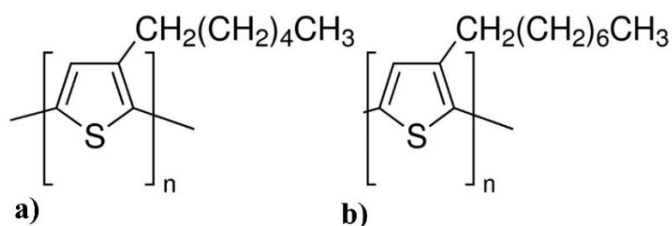


Figura 20- Estrutura molecular dos polímeros (a) P3HT e (b) P3OT.

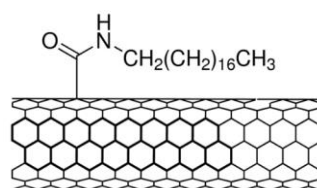


Figura 21: Nanotubo de Carbono de parede única, octadecilamina funcionalizado.

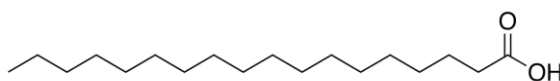


Figura 22: Ácido esteárico (AE)

Durante o processo de Eletrofiação foi utilizado o polímero matriz Fluoreto de vinilideno (PVDF) CAS N° 24937-79-9, um material de alta estabilidade (**Figura 23**), bem como os polímeros e nanotubo de carbono já citados para decorar a matriz de fibras produzidas também adquiridos comercialmente na empresa *Sigma-Aldrich*.

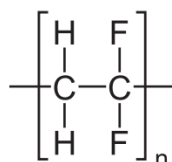


Figura 23: Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF).

Foi utilizado o Nitrogênio 5.0 de 99.999% de pureza como gás inerte; e como vapores sobre os sensores: gás Amônia (NH₃) (**Figura 24 - a**), Tetrahidrofurano (THF) (C₄H₈) (**Figura 24 - b**), Toluol(C₇H₈) (**Figura 24 - c**) e o Diclorometano (CH₂Cl₂) (**Figura 24 - d**).

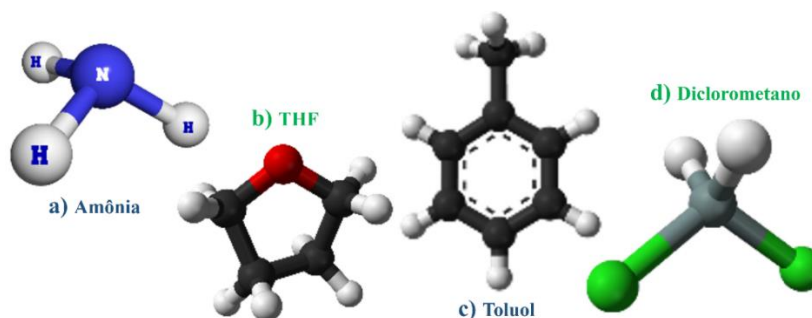


Figura 24 -Representação esquemática dos VOCs utilizados: **a)** Amônia, **b)** THF (Tetrahidrofurano), **c)** Toluol e **d)** Diclorometano.

Para alguns valores de referência sobre os gases podemos utilizar a **Tabela 1** com algumas informações básicas dos vapores aqui utilizados

Tabela 1: Informações dos Gases utilizados sobre os Sensores [9].

Composto Químico	Pressão de Vapor a 25°C (KPa)	Momento de Dipolo $\mu(D)$	Formula Linear	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Amônia	7,9	1,47	N ₃ H ₃	17,03	0,88
Tetrahidrofurano	21,6	1,75	C ₄ H ₈	72,11	0,88
Toluol	3,79	0,37	C ₇ H ₈	94,12	0,87
Diclorometano	58,2	1,06	CH ₂ Cl ₂	84,93	1,33

4.1 - Substratos Utilizados

Foram empregados como substratos sólidos vidros transparentes do tipo (BK7) para caracterizações óticas com as medidas de Espectroscopia UV-Visível, processo realizado desde as caracterizações do material até seu crescimento em camadas durante toda a deposição das várias camadas. Também foram utilizados lâminas de vidro com eletrodos interdigitados de ouro, fabricados por Fotolitografia, sendo os nossos (Interdigitated Electrodes ou IDE) para caracterização elétrica em corrente contínua. Tais eletrodos foram fabricados no Laboratório de Microfabricação (LMF) do LNNano/CNPEM (Projeto n.º 16557, com o projeto coordenado e pela Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati da FCT UNESP Prudente.

O eletrodo Interdigitado utilizado apresenta as seguintes características e dimensões: N = 50 dígitos com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μ m de largura (w), como mostrado genericamente. O eletrodo IDE está representado na **Figura 25**.

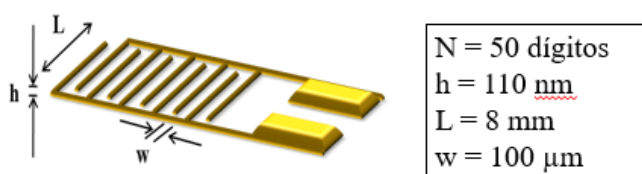


Figura 25-Representação do eletrodo IDE de Ouro Fabricado por Fotolitografia.

4.2 – Métodos

4.2.1 - Limpeza dos Substratos Sólidos

Os substratos sólidos antes da sua utilização necessitam de uma limpeza para remoção de camadas protetoras, gordurosas, pequenas partículas ou qualquer impureza sobre que altere a qualidade do dispositivo final.

Para a limpeza dos substratos sólidos de vidro ou até os IDE de ouro é necessária uma primeira imersão destes em acetona aquecida e em outra imersão em Álcool Isopropílico (Temperatura próxima do ponto de Ebulição de cada solvente) num béquer de vidro. A acetona tem o objetivo de remover as possíveis impurezas gordurosas e até mesmo a camada de foto resiste (camada protetora sobre os eletrodos IDE) do vidro. Se a coloração da solução de limpeza de acetona após a primeira imersão apresentar coloração muito escura, indicando resquícios de Foto resiste, recomenda-se uma segunda imersão para garantir uma melhor limpeza dos substratos.

Após essa imersão, é realizado uma segunda imersão agora em Álcool Isopropílico, porém neste intervalo é realizado uma lavagem em água ultrapura para remover resquícios do Solvente inicial.

Seguindo o procedimento, agora para uma segunda etapa de limpeza dos substratos dentro de outro béquer com o Álcool Isopropílico aquecido. Após toda a sequência de imersões, retiram-se os substratos com auxílio de uma pinça para armazenamento adequado ou deposição de material.

4.2.2 – Preparo das Soluções

Para estudar a fabricação dos materiais utilizados como sensores, foram preparadas várias soluções. Essas soluções consistiram em diferentes concentrações de polímeros puros irregulares ou nanotubos de carbono. Além disso, foram adicionados outros materiais para otimizar a técnica de fabricação, bem como algumas misturas para obter diferentes propriedades gotejadas nos materiais. A **Tabela 2** a seguir mostra as soluções preparadas e analisadas por cada método de processamento de materiais realizados neste trabalho, bem como os detalhes de concentração e proporções utilizadas. Todas as soluções utilizaram como solvente o Clorofórmio (CHCl_3).

Tabela 2- Proporções das Soluções e proporções preparadas durante o estudo no decorrer das técnicas de Langmuir e *DropCasting*

P3HT Irregular (Langmuir)						P3HT Irregular		
Proporção (mmol)	Ácido Esteárico : Polímero	Concentração da Solução (mg/ml)	Peso (w)(g/mol)	Volume espalhado (μ l)- Isoterma	Volume espalhado (μ l) - Filme	<i>DropCasting</i>	Concentração da Solução	Peso (w)(g/mol)
0:1	0 mg : 2 mg	0,2	166,3	2000	1000		2 mg/ml	166,3
1:1	1,42 mg : 0,83 mg	0,225	240,87	250	250			

P3OT Irregular (Langmuir)						P3OT Irregular		
Proporção (mmol)	Ácido Esteárico : Polímero	Concentração da Solução (mg/ml)	Peso (w)(g/mol)	Volume espalhado (μ l)- Isoterma	Volume espalhado (μ l) - Filme	<i>DropCasting</i>	Concentração da Solução	Peso (w)(g/mol)
0:1	0 mg : 2 mg	0,2	194,3	2000	1000		2 mg/ml	194,3
1:1	1,42 mg : 0,97 mg	0,239	248					

Nanotubos de Carbono (Langmuir)						Nanotubos de Carbono		
Proporção (mmol)	Ácido Esteárico : Polímero em 5ml	Concentração da Solução (mg/ml)	Peso (w)(g/mol)	Volume espalhado (μ l)- Isoterma	Volume espalhado (μ l) - Filme	<i>DropCasting</i>	Concentração da Solução	Peso (w)(g/mol)
0:1	0 mg : 1 mg	0,2	847,9	250	1000		2 mg/ml	847,9
1:1	0,71 mg : 2,1 mg	0,562	705,3	250	250			

Na técnica de Eletrofição foi utilizado o polímero PVDF como matriz e o Clorofórmio como solvente padrão dos materiais (P3HT, P3OT e NTC) espalhados sobre as fibras com a técnica Dropcasting, sendo este o processo de decorar as fibras com solução condutora. As

proporções preparadas para a fabricação de fibras de PVDF foram utilizados substratos sólidos de vidro interdigitados de ouro. Para o processo de fabricação de fibras, foram utilizados os seguintes parâmetros: dissolução de 1g de PVDF a cada 6mL de DMF, enquanto a solução foi agitada por 2 horas a uma temperatura constante de 70°C.

4.3 - Filmes Finos

4.3.1 - Filmes Finos de Langmuir e Langmuir Schaefer (LS)

Para o estudo dos filmes de Langmuir foram preparadas soluções dos materiais utilizando o solvente altamente volátil Clorofórmio CHCl_3 . Foi inicialmente preparado soluções com os polímeros P3HT e P3OT regioirregulares, e com os Nanotubos de Carbono (NTC) funcionalizados, no qual cada material dissolvido puro gerando soluções de concentração 0,2mg/ml. Todo o trabalho aqui realizado padronizou o uso de um único solvente sendo este o Clorofórmio. Também foram preparadas soluções mistas desses mesmos materiais, no qual formaram misturados com o Ácido Esteárico, em proporção de (1:1) mmol.

Antes de iniciar a deposição ou realizar as isotermas em uma Cuba de Langmuir (Compressão do material), foi necessária a limpeza na Cuba de teflon, utilizando o clorofórmio embebido em lenços para remoção de qualquer resquício de impureza em seu interior após a drenagem da subfase contendo água ultrapura.

A utilização do Ácido Esteárico se faz interessante na técnica de Langmuir de modo a avaliar sua relevância principalmente na organização das moléculas sobre a subfase aquosa, visto que esta é uma molécula anfifílica ideal na Cuba [48,52], permitindo que a mistura possa alterar sua organização na subfase aquosa ou outra propriedade a ser analisada posteriormente. Estas soluções foram estudadas e processadas por meio de isoterma de pressão superficial por

área (π -A) quando as barreiras laterais da Cuba de Langmuir (**Figura 26**) comprimiram o material já espalhado em subfase aquosa ultrapura.

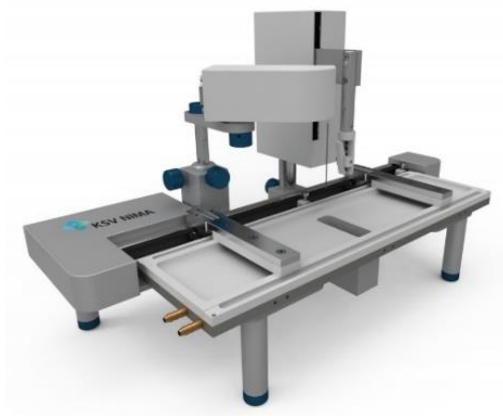


Figura 26: Cuba de Langmuir [63].

No trabalho foi utilizado uma Cuba de Langmuir modelo KSV 5000 (**Figura 26**), onde as soluções foram espalhadas sobre a superfície contendo água ultrapura de um sistema (milli-Q) da Milipore com resistividade 18,2 M Ω .cm. Como os filmes de Langmuir geralmente são formados por camadas monomoleculares obtidos através do espalhamento de um material específico constituído de moléculas anfifílicas (cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica) sobre uma superfície aquosa, no qual o material de estudo é inicialmente dissolvido no solvente volátil, que evapora após alguns minutos após a solução ser espalhada (gotejada) sobre a superfície aquosa, restando apenas as moléculas do material a ser estudado.

Quando o material é comprimido na Cuba, inicia-se a organização destas moléculas sobre a subfase aquosa, formando um filme na superfície da água chamado filme de Langmuir. Neste trabalho os filmes finos formados em subfase aquosa da Cuba de Langmuir foram depositados pela Técnica de Langmuir Schaefer (**Figura 27**)

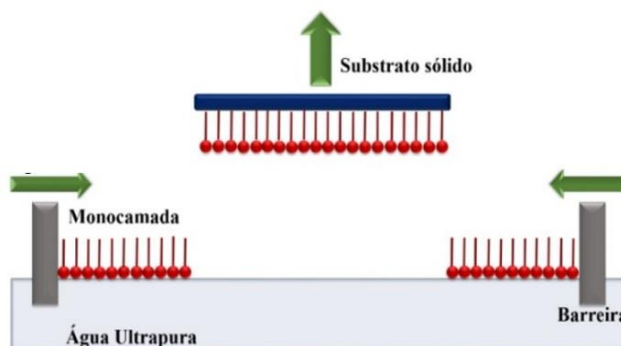


Figura 27: Representação detalhada da compressão da barreira lateral e deposição do filme de Langmuir Schaefer (LS).

No decorrer deste trabalho, o tempo padrão definido para a evaporação do solvente após espalhamento da solução preparada foi de 10 min, após esse tempo as barreiras laterais da Cuba foram programadas para comprimir o material a uma velocidade de 10 mm por minuto, velocidade que pode ser modificada conforma a necessidade do material ou trabalho a ser desenvolvido.

4.3.2 - Módulo de compressibilidade (Cs^{-1})

Utilizando os próprios valores das isotermas de pressão superficial por área (π -A) [64] realizados na Cuba de Langmuir KSV 5000, foi realizado a análise do módulo de compressibilidade (Cs^{-1}) do material durante o processo de compressão [65], fornecendo informações sobre as fases de organização das amostras, e permitindo relacionar propriedade mecânica do filme formado. Esse método de análise da isoterma consiste em se obter uma derivada de primeira ordem dos dados obtidos, exibindo uma curva mais acentuada com possíveis inflexões e desvios, informações estas que podem oferecer mais detalhes das fases de organização do filme de Langmuir, complementando as análises das isotermas (π -A) [66].

4.4 - Filmes *DropCasting*

A fabricação dos filmes utilizando derivados dos politiofenos e nanotubos de carbono também foram realizados por meio da técnica *DropCasting*, que se trata de espalhar a solução altamente concentrada de material puro ($c = 2\text{mg/ml}$) preparada em solvente volátil (clorofórmio), utilizando para isso uma pipeta eletrônica até o recobrimento total do substrato sólido vidro ou (IDE). Após esta etapa esperou-se cerca de 6 horas para garantir a evaporação completa do solvente sobre a amostra antes de qualquer medida. (**Figura 28**).

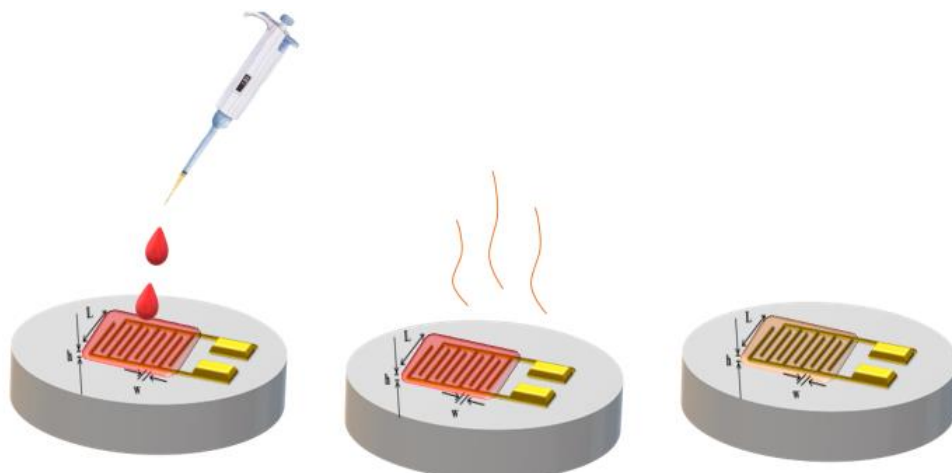


Figura 28: Representação esquemática da Técnica *DropCasting*.

Todo o processo de espalhar os materiais sobre o substrato é realizado em uma superfície perfeitamente nivelada, garantindo um espalhamento mais homogêneo da solução, permitindo a formação de uma película mais uniforme. Enquanto a solução evapora, mantém-se a temperatura ambiente da sala em torno de 23°C para manter uma evaporação mais homogênea, além disso, cada filme é coberto com uma placa de petri laminada, diminuindo o abrupto contato com o ar e a luz ambiente durante a evaporação. Para analisar as propriedades

da película formada, assim como as outras técnicas empregadas, foram caracterizadas por meio de medidas elétricas, ópticas e morfológicas.

4.5 Eletrofição e Fibras Decoradas

4.5.1 Eletrofição de Fibras de PVDF

Após o preparo da solução do PVDF em DMF, o processo de eletrofição das fibras de foi realizado sobre os eletrodos sólidos, esta metodologia foi preparada e iniciada seguinte as seguintes configurações de montagem e controle: para a diferença de potencial entre agulha e coletor rotativo foi utilizado um valor de 12 KV. A distância entre agulha e coletor foi de 0,15m (15cm) e a vazão na agulha foi de 1mL/h. A umidade relativa ambiente durante o processo foi mantida entre 40 e 50%.

4.5.2 Decorando as Fibras de PVDF

Após a formação das fibras, o procedimento de decoração (**Figura 29**) foi realizado por DropCasting de soluções dissolvidas em Clorofórmio a uma concentração de 2mg/mL, seguindo os procedimentos já mencionados em DropCasting.

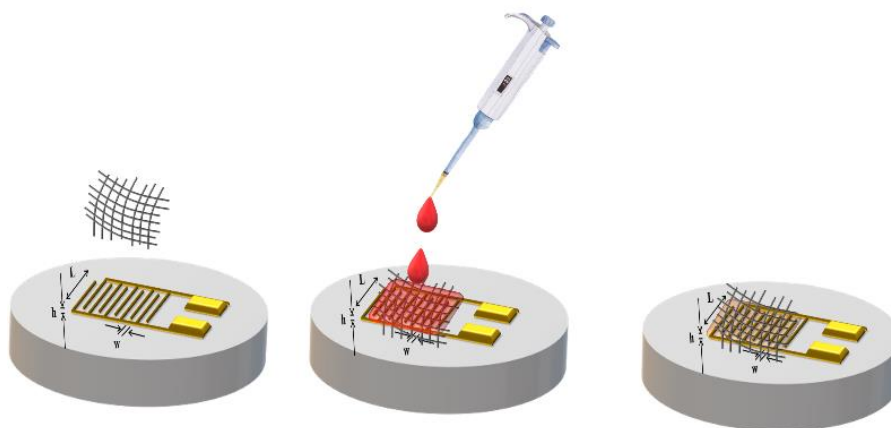


Figura 29- Técnica mista entre eletrofição e *DropCasting*.

O procedimento tem como objetivo a junção da superfície fibrosa de grande área superficial com o polímero condutor se espalhando sobre essa camada de fibras, mesclando dessa forma a grande área de contato e superficial e o fácil espalhamento do polímero sensível sobre esta camada.

As fibras foram depositadas sobre o substrato sólido, no qual este polímero matriz se mostra resistente ao gotejamento do polímero dissolvido em Clorofórmio por DropCasting sobre as fibras já fabricadas. O procedimento está ilustrado na **Figura 29**.

CAPÍTULO 5: Técnicas de Caracterizações

5.1 - Caracterizações Morfológicas

5.1.1 - Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a realização da caracterização morfológica foi utilizada a Microscopia de Força Atômica (AFM), que consiste em uma técnica que não utiliza elementos ópticos de focagem para a obtenção da imagem, mas sim a medida da força de interação atômica entre uma pequena ponta do sistema e a superfície da amostra [67], assim como outras medidas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), que utiliza a repulsão proveniente dos elétrons da amostra e da ponta de medida. Tais técnicas morfológicas para mapeamento de superfície fornecem a topografia de uma determinada amostra, seja para a caracterização de filmes ou nanofibras, bastante utilizada na avaliação de defeitos e observação de aglomerados, ou até medidas de espessura, além de exibir valores de rugosidade a partir do tratamento da imagem com o auxílio de um software adequado.

As amostras serão caracterizadas morfológicamente em escala nanométrica através de AFM, utilizando um microscópio *Nanosurf*, modelo *Easy Scan 2* (**Figura 30**).



Figura 30-Microscópio de Força Atômica (AFM) *Nanosurf*, modelo *Easy Scan 2*.

5.1.2 - Medidas de Perfilometria

Para estimativa mais precisa da espessura dos filmes finos obtidos, e sua relação ao recobrir principalmente os eletrodos interdigitados se faz necessário o estudo da espessura das amostras. Para atingir este objetivo foi utilizada a técnica de perfilometria que permite determinar a espessura dos filmes finos de maneira simples. Esta técnica utiliza um instrumento com uma ponta fina de diamante ou alumínio que realiza varredura sobre a amostra ao longo de um eixo e uma direção de acordo com necessidade de força, área riscada e velocidade para se realizar a medida das amostras sólidas. Para as medidas realizadas em nossos filmes finos foi padronizado: Risco de $6.5\ \mu\text{m}$; Comprimento de risco de $400\ \mu\text{m}$, Tempo de duração de 40 segundos e uma Força Aplicada de 1mg no *software*. As medidas foram realizadas na FCT UNESP utilizando o equipamento *Dektak 150 Veeco* (**Figura 31**).

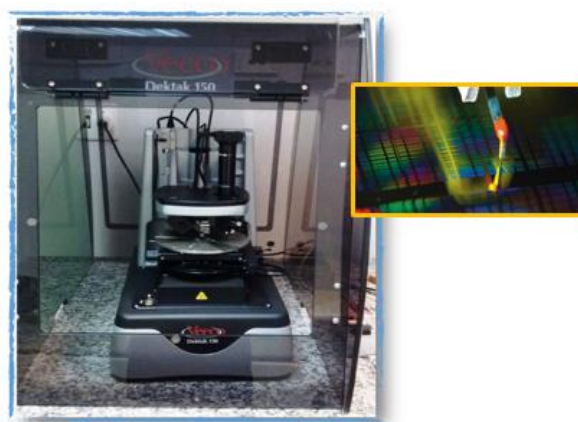


Figura 31- Perfilômetro Dektak 150 Veeco: Instrumento de medição para análise detalhada de superfícies.

5.2 - Caracterizações Ópticas

5.2.1 - Ângulo de Microscopia de Brewster (BAM)

Durante os estudos de isotermas de pressão superficial por área da molécula (π -A) realizados na Cuba de Langmuir, foram realizadas análises *in-situ* dos materiais em subfase aquosa utilizando a técnica de “*Brewster Angle Microscope*” (BAM) [68], que possibilita a observação dos domínios moleculares sobre a subfase aquosa, mostrando formação de agregados durante todo o processo de compressão das moléculas ainda na Cuba de Langmuir.

O processo consiste em realizar uma mesma isoterma do material, porém durante a espera e a compressão se tem uma câmera de captação de imagens detalhadas da camada de material sobre a subfase aquosa na Cuba. Tal análise de imagem foi realizada em uma Cuba de Langmuir na FCT UNESP no Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas coordenado pelo professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

5.2.3 - Medidas de Espectroscopia UV-Visível

As medidas de espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas para nos permitir obter informações a respeito das moléculas, seja do material ainda em solução líquida ou em sua forma sólida sobre o substrato sólido. A análise também tem o objetivo de fornecer parâmetros para crescimento das camadas dos filmes finos sobre o substrato sólido. As medidas de caracterizações ópticas foram realizadas no espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis, com possibilidade de varredura espectral de 190 a 900 nm (**Figura 32**).



Figura 32:Espectrofotômetro UV-Vis *Cary 100*.

Neste espectrofotômetro as amostras de vidro limpo foram inseridas para uma varredura de linha de base do vidro. Após a varredura, foram inseridas cada substrato com a amostra com material a cada camada acrescida para eu a leitura de absorção fosse realizada através da varredura do espectrofotômetro. As medidas realizadas com filmes de único crescimento aconteceu com o mesmo procedimento por uma única vez realizado.

5.3 - Caracterizações em Corrente Contínua

5.3.1 - Medidas de corrente por tensão (I vs V)

Foram realizadas medidas de corrente versus tensão (I vs V) para estimativa da condutividade elétrica dos materiais sobre o eletrodo interdigitado de ouro utilizando uma fonte *Keythley B2901A* (**Figura 33**). Durante o processo foi variado a tensão de -10 até 10 Volts sobre a amostra, observando assim o valor de corrente elétrica registrada.



Figura 33- Fonte de corrente contínua modelo *Keythley B2901A*.

Para as medidas como sensor, foram realizadas caracterizações de corrente por tempo (I vs t), onde o material sobre o IDE recebeu fluxos intercalados entre Nitrogênio Inerte e o gás em estudo, emitindo ou não uma resposta elétrica devido a esta interação.

5.3.2 - Medida de corrente por tempo (I vs t) na presença de gás

Os materiais depositados ou transferidos sobre os eletrodos interdigitais (IDE), previamente já caracterizados em corrente contínua (DC) por meio de medidas de corrente por tensão, foram caracterizados sobre o eletrodo interdigitado na presença dos vapores do Toluol, Tetrahidrofurano (THF), Diclorometano (DCM) e Amônia. Durante o processo entre os ciclos alternados entre gás Nitrogênio e cada um desses vapores, cada sensor emitiu um sinal detectado na forma de corrente elétrica variável no decorrer do tempo (I vs t), apesar do dispositivo estar submetido a uma tensão constante.

Os dispositivos durante o processo do fluxo de gás foram submetidos a uma tensão constante de 5V, dando início a passagem de um fluxo controlado (fluxo constante de 60 NI/h (normal litro/hora)) durante intervalos de 10 minutos. Inicialmente o primeiro fluxo sobre o sensor é o Nitrogênio que também será nossa linha de base inicial.

Após este período de estabilização inicial com nitrogênio, o processo foi repetido sobre a amostra onde ciclos entre gás e Nitrogênio foram aplicados respeitando este intervalo de tempo entre cada troca. Cada interação entre gás e amostra geralmente é observada como o sinal ou resposta elétrica nos dispositivos sensores captados pela nossa fonte de tensão de corrente contínua. O sistema geral está representado na **Figura 34** a seguir.

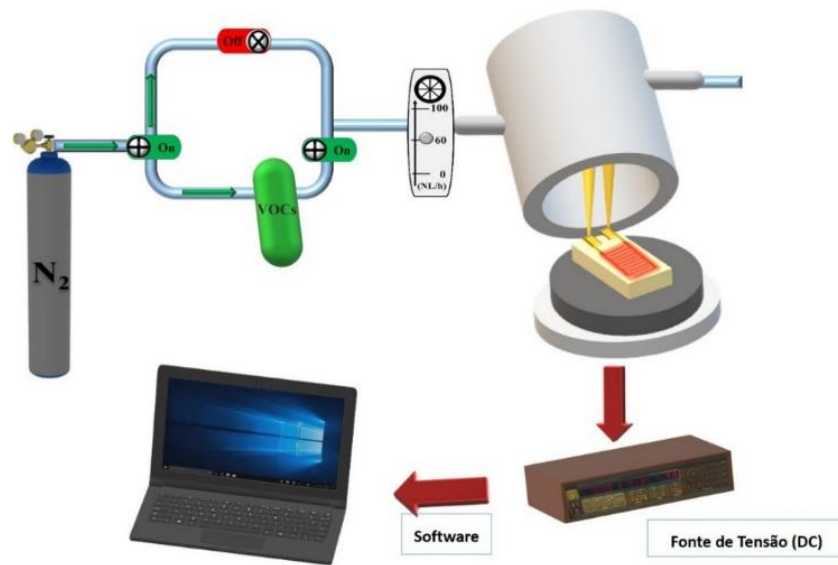


Figura 34- Estrutura esquemática dos sistemas de medição de sensores em atmosfera saturada, conectados a uma fonte de tensão elétrica, com o sensor posicionado dentro do porta-amostras [69].

As amostras em questão caracterizadas como sensores utilizando a fonte *Keithley* B2901A, utilizou de um sistema de fluxo de vapores saturado, porém controlado dentro de uma capela com sistema de mangueiras e conexões (**Figura 35**).

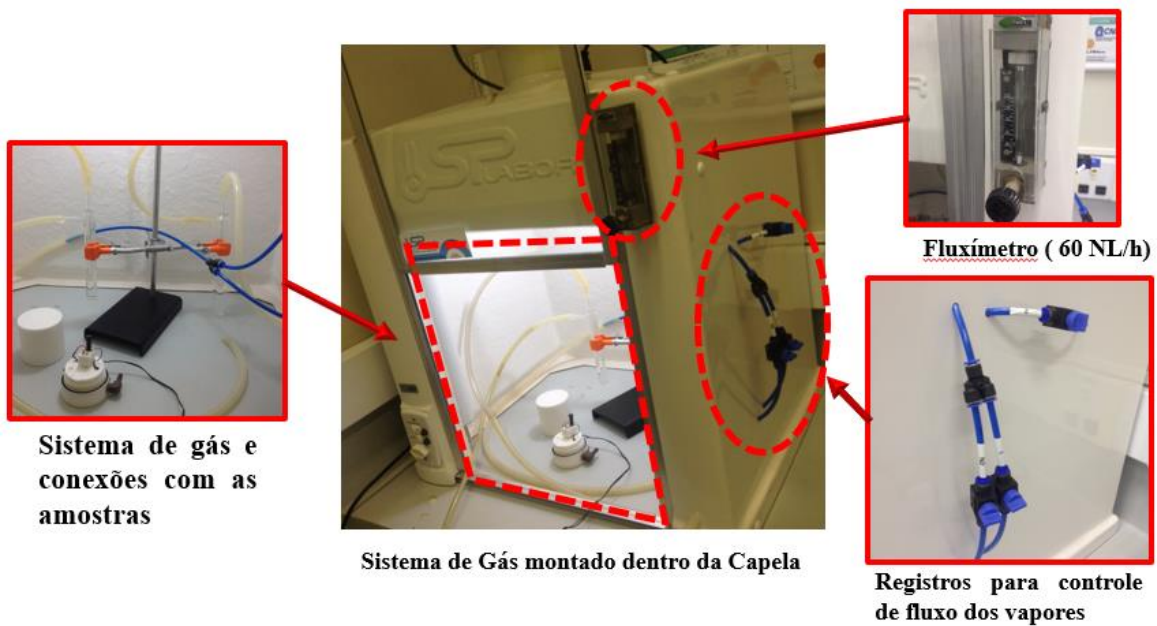


Figura 35-Sistema de Gás montando para fluxo de saturação dentro da capela.

5.4 Análise de Componentes Principais ou PCA (Principal Component Analysis)

Existem diversas técnicas e métodos disponíveis para processar e analisar resultados obtidos em diferentes estudos. Para obter conclusões mais precisas, é possível aplicar uma análise de dados que pode ser ajustada às variáveis apresentadas em diversos campos de pesquisa contemporâneos. Essas técnicas são amplamente aplicáveis em todas as áreas da ciência de dados, especialmente em um contexto de "*Big Data*" [54].

Uma das técnicas estatísticas multivariadas mais utilizadas é a análise de componentes principais (PCA), que foi originalmente proposta por Karl Pearson no início do século 20 [54]. A PCA permite a compreensão e conclusões sobre uma grande quantidade de informações variadas relacionadas a um problema, situação ou múltiplos resultados correlacionados, que, de outra forma, demandariam uma análise manual demorada. Com a aplicação da análise de Big

Data, essa técnica se tornou amplamente utilizada no campo da ciência de dados (*data science*) [59,60].

A PCA é uma técnica estatística multivariada usada para identificar e descrever padrões em conjuntos de dados complexos. A variância é uma das principais medidas utilizadas nessa técnica. A partir das componentes principais, é possível reduzir a dimensionalidade dos dados, mantendo apenas as componentes que explicam a maior parte da variação. Isso é útil para visualização e interpretação dos dados e para reduzir a complexidade computacional em análises posteriores.

Inicialmente, é possível identificar algumas variáveis que se destacam ou chamam mais a atenção durante a análise de dados. A partir dessas variáveis, é possível reduzir a dimensão das informações lineares agrupadas, resultando em combinações denominadas componentes principais. O objetivo dessa técnica é reduzir o número de variáveis presentes no banco de dados, seja eliminando ruídos ou fatores menos relevantes, que podem ser identificados previamente ou por meio de algoritmos de inteligência artificial, como o *machine learning* [59,61]. Esse método amplamente utilizado é adequado para análises de dados comportamentais aleatórios, valores, tendências e também para a compreensão de múltiplas respostas elétricas de sensores em diferentes variáveis estudadas.

As Análises de Componente Principais (PCA) foram utilizadas neste trabalho como ferramenta adicional para uma melhor compreensão das diversas e várias unidades sensoriais aqui produzidas, com variações diversas dentre materiais, técnicas, proporções utilizadas e o tipo de vapor detectado para cada tipo de sensor fabricado. Utilizando dessa forma a capacidade de separação das medidas dos sensores de gás através das separações similares nos diagramas de componentes principais.

Nos resultados serão exibidas comparações de PCA entre as técnicas LS, DropCasting e as Fibras de PVDF Decoradas. Também serão realizadas comparações entre o desempenho dos materiais P3HT, P3OT e o NTC.

Para esta organização de resultados foi utilizado o Software Gratuito “Orange Data Mining” disponibilizado gratuitamente (<https://orangedatamining.com>). Os resultados utilizados para análise foram obtidos das curvas de corrente por tempo (I vs t) das medidas na presença dos gases aplicados sob as amostras.

Para organização e inserção no software foram organizados as unidades sensoriais de respostas de acordo com o esquema abaixo (**Figura 36**).

Pontos 1 até 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30	1 ... 30
Amonia (2° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
Amonia (3° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
Amonia (4° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
Toluol (2° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
Toluol (3° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
Toluol (4° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
THF (2° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
THF (3° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
THF (4° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
DCM (2° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
DCM (3° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado
DCM (4° pico)	HT LS Puro	HT LS 1:1	HT Casting	OT LS Puro	OT LS 1:1	OT Casting	NTC LS Puro	NTC LS 1:1	NTC Casting	HT Fibra Decorado

Figura 36- Organização dos pontos (1 até 30) dentro de cada célula para reconhecimento de cada unidade sensorial em sua totalidade.

A metodologia utilizada consistiu em realizar medidas (I vs t) com quatro ciclos entre gás e nitrogênio, onde foram escolhidos os 2°, 3° e 4° ciclos de cada medida para análise. Cada ciclo foi iniciado a partir do momento em que o gás entrou em contato com a amostra, e a partir da crescente resposta elétrica próxima do pico máximo de corrente exibida, foram selecionados 30 pontos correspondentes à resposta elétrica atribuída a interação entre o sensor e o gás em fluxo. Optou-se por não utilizar o primeiro ciclo de resposta devido à variação abrupta de corrente elétrica que ocorre no primeiro contato com o gás em alguns dos sensores, o que poderia gerar *outliers* diante dos outros ciclos mais constantes em suas respostas exibidas.

Os dados obtidos foram organizados em células no *Excel* e posteriormente transpostos no *software OrangeDatamining*, onde foram realizadas as análises de agrupamento e redução de dimensionalidade utilizando a técnica de análise de componentes principais (PCA). Essa organização em células permitiu uma visualização mais clara e organizada dos dados, facilitando a identificação de padrões e clusters/agrupamentos de resposta elétrica dos sensores aos diferentes gases testados.

5.4.1 Análise das Componentes Estatísticas

Na análise de componentes principais, os componentes principais são as novas variáveis que capturam a maioria da variância do conjunto de dados original [70,71].

O primeiro componente principal (PC1) é a combinação linear das variáveis originais com a maior variação possível, ou seja, ele captura a maior quantidade de informação contida no conjunto de dados original. O PC1 é a direção no espaço de variáveis com a maior variação dos dados. Ele representa a maior fonte de variação no conjunto de dados e é a dimensão que melhor explica a variância total [70,72].

O segundo componente principal (PC2) é a combinação linear das variáveis originais com a maior variação possível, dadas as restrições de ser ortogonal (perpendicular) ao PC1. O PC2 é a direção no espaço de variáveis com a segunda maior variação dos dados e é ortogonal ao PC1. Ele representa a segunda maior fonte de variação no conjunto de dados e é a dimensão que explica a maioria da variação que não é explicada pelo PC1 [72].

Juntos, o PC1 e o PC2 permitem visualizar os dados em um plano bidimensional. Essas novas variáveis são chamadas de componentes principais porque elas são as dimensões principais que capturam a maioria da variância dos dados. A combinação dos valores de PC1 e

PC2 para cada amostra permite visualizar a relação entre as amostras e como elas se agrupam em relação às variáveis originais [72].

Em resumo, o PC1 e o PC2 são os dois primeiros componentes principais que capturam a maioria da variação dos dados. Eles são usados para reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados e visualizar as relações entre as amostras em um espaço de duas dimensões. O PC1 representa a maior fonte de variação, enquanto o PC2 representa a segunda maior fonte de variação e é ortogonal ao PC1 [70,72].

5.4.2 Coeficiente de Silhueta e Variância

O Coeficiente de Silhueta em análises de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*), é um fator importante para as análises de clusterização/agrupamento. Este coeficiente de silhueta é uma medida de avaliação da qualidade do agrupamento, que varia de -1 a 1, onde valores mais próximos de 1 indicam que a instância (ponto) está bem associada ao seu grupo e distante dos outros clusters, enquanto valores próximos de -1 indicam que a instância está mais próxima de um agrupamento vizinho do que do seu próprio [73–75].

Na análise de componentes principais, o objetivo é encontrar as combinações lineares de variáveis que maximizem a variância dos dados. Isso é feito sem considerar a estrutura de agrupamento dos dados, que é o foco do coeficiente de silhueta. Para auxiliar na qualidade de um PCA, as medidas de proporção de variância nos permite avaliar a eficácia do PCA obtido [73,74].

A variância é uma medida estatística que indica a dispersão dos valores em torno da média. É calculada como a média dos quadrados das diferenças entre cada valor e a média correspondente. Na análise de componentes principais (PCA), a variância é utilizada para

identificar a quantidade de variância nos dados que é explicada por cada componente principal. Os componentes principais com maior variância explicam mais informações nos dados e, portanto, são extremamente relevantes para este tipo de análise estatística [73–75].

CAPÍTULO 6 – Resultados e Discussão

6.1 - Filmes Finos de Langmuir e Isotermas (π -A)

Os parâmetros de deposição utilizados durante o processamento do material na Cuba Langmuir estão na **Tabela 3**.

Tabela 3-Parâmetros utilizados para os filmes na técnica de Langmuir.

	P3HT		P3OT		Nanotubos de Carbono	
Proporção entre AE:material (mmol)	0:1	1:1	0:1	1:1	0:1	1:1
Pressão de Deposição (mN/m)	35	30	35	30	40	30
Volume Espalhado (μL)	2000	250	2500	500	1000	250
Camadas	15	15	15	25	25	25
Técnica de Deposição Utilizada	LS	LS	LS	LS	LS	LS

Observando as **Figuras 37, 38 e 39** podemos analisar as isotermas (π -A) obtidas dos três materiais utilizados na Cuba de Langmuir (P3HT, P3OT e NTC), em sua forma pura, bem como em sua proporção mista com Ácido Esteárico (AE) conforme já especificado nas proporções.

Na **Figura 37**, podemos observar as curvas puras do P3HT regiorregular puro e misto, no qual em sua forma pura ele apresentou uma menor área de organização sobre a subfase aquosa da Cuba de Langmuir. Para o P3HT puro a uma pressão de deposição (35mN/m) uma área molecular média de 3,3 Å². Já em sua forma mista o valor da isoterma quando comprimida apresentou um deslocamento para uma maior área de organização a uma pressão de 30 mN/m valor de 14,6 Å² de área molecular.

O provável deslocamento para uma ordenação mais espalhada do P3HT misto, ou seja, ocupando uma maior área molecular e diminuindo sua agregação na subfase aquosa, pode ser

atribuído a uma junção das áreas entre polímero e ácido esteárico. Devemos considerar que a molécula de AE é a nossa molécula anfifílica ideal, e por isso pode ser um facilitador durante um espalhamento na Cuba de Langmuir com outros materiais em conjunto [14,19,48].

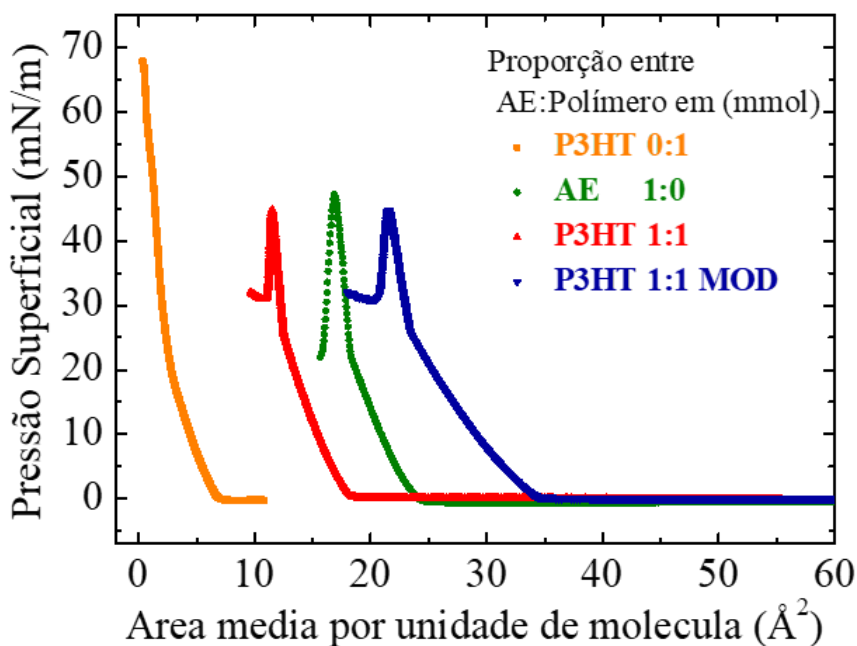


Figura 37-Isothermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir P3HT e suas proporções Puras P3HT 0:1, Misto com Ácido Esteárico P3HT 1:1, e Modificado P3HT 1:1 MOD.

Uma análise complementar sobre essa influência do ácido esteárico pôde ser feita quando inserimos uma modificação no software da Cuba de Langmuir. No qual indicamos ao software da Cuba que para aquela isoterma misturada existe apenas os valores do ácido esteárico, ou seja, inserindo na isoterma já realizada tanto os valores de massa quanto concentração, induzindo o software a monitorar a interação do material espalhado apenas relacionado ao ácido esteárico. De acordo com a curva da solução modificada (P3HT 1:1 MOD) ainda na **Figura 37**, podemos notar forte influência da molécula anfifílica ideal utilizada na mistura, dando maior suporte a ideia de que o ácido estaria aumentando a área do material polimérico, reforçando o potencial de melhorar o espalhamento de moléculas na subfase aquosa

, fato que atribuímos também pela diminuição dos agregados formados devido ao seu caráter facilitador de dispersão, agindo como o material anfifílico ideal novamente para uma Cuba de Langmuir [48].

Com relação a **Figura 38** podemos observar as curvas do P3OT regioirregular puro e também misto, no qual em sua forma pura ele apresentou uma menor área de organização sobre a subfase aquosa da Cuba de Langmuir assim como o P3HT irregular, além de exibir também um maior deslocamento de área quando misturado com o ácido esteárico.

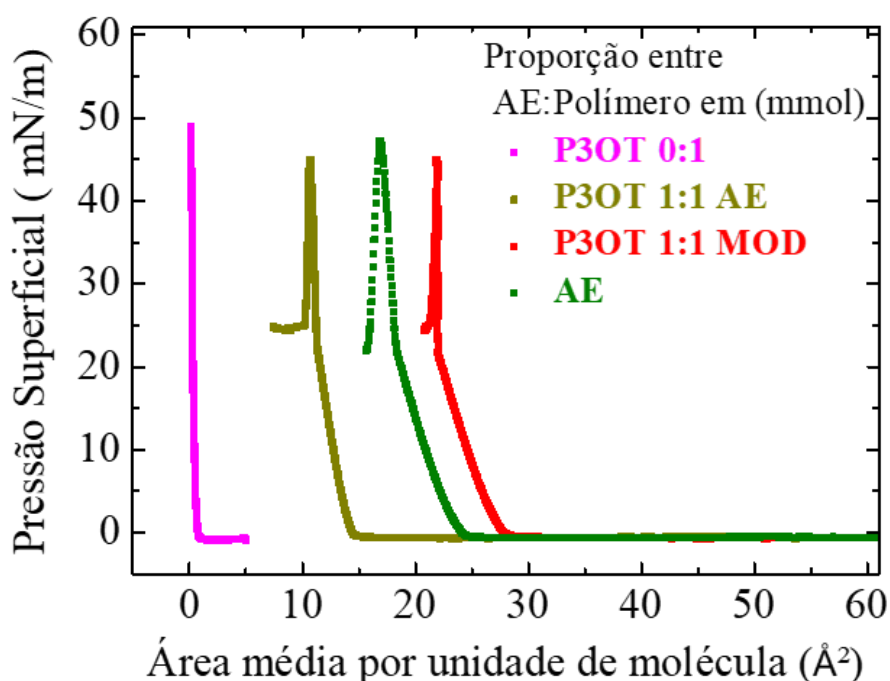


Figura 38-Isotermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir P3OT e suas proporções Puras P3OT 0:1, Misto com Ácido Esteárico P3OT 1:1, e Modificado P3OT 1:1 MOD.

Para este material puro a área em sua fase organizada escolhida para deposição do material foi de (35mN/m), com uma área molecular média de 1,3 Å². Na sua forma mista de (P3OT 1:1 AE) um valor de área molecular de 11,8 Å² para a pressão de deposição de (30mN/m). Os comportamentos de deslocamento para o estudo modificado acontece muito

provavelmente sob a mesma influência do ácido esteárico, bem como ocorreu com o P3HT. Fato também evidente com a solução modificada (P3OT 1:1 MOD) (**Figura 38**), reforçando a forte influência da molécula do ácido esteárico nas soluções de polímeros regioirregulares estudadas na Cuba de Langmuir [48].

Com relação a pressão de colapso dos polímeros regioirregulares, podemos observar que no caso do P3HT a solução pura apresentou um valor próximo de 68mN/m, enquanto que para as misturas o colapso ficou por volta de 45mN/m. Indicando novamente que o ácido influencia durante todo o processo de compressão destes. Ao se observar o colapso do P3OT podemos observar algo parecido, no qual o colapso para o material puro fica em torno de 50mN/m, as misturas por mais que não muito distante apresenta valores em torno de 44 mN/m. Este fato é bem diferente do que será observado para os nanotubos de carbono.

Nas **Figuras 39** podemos ver as isotermas π -A dos NTCs puros e mistos com Ácido Esteárico. Para as imagens apresentadas podemos destacar que os materiais atingiram a pressão máxima de colapso em valores semelhantes, porém apresentaram um comportamento diferente durante a compressão do material.

O material em sua forma pura apresentou uma fase mais organizada (mais compactada) a uma pressão de 30mN/m, enquanto os NTC mistos atingiram apenas a fase condensada a 40 mN/m. Com esses respectivos valores de pressões superficiais, os nanotubos, quando puros e misturados, apresentaram áreas moleculares de 38 e 32 Å² respectivamente. Observando as medidas temos que o nanotubo como uma estrutura cilíndrica se mostrou mais compacto ao ser misturado, indicando que a molécula de ácido esteárico tende a diminuir a área ocupada. Como sua forma é cilíndrica, isso pode ser uma mudança de inclinação do nanotubo na superfície aquosa da Cuba [76–78].

Mesmo após compactação da molécula, durante o procedimento a influência do ácido se faz presente, reduzindo sua área ocupada e diminuindo a formação de agregados formados

na subfase. Este fato de redução de placas de aglomerados podem ser observados nas medidas de BAM.

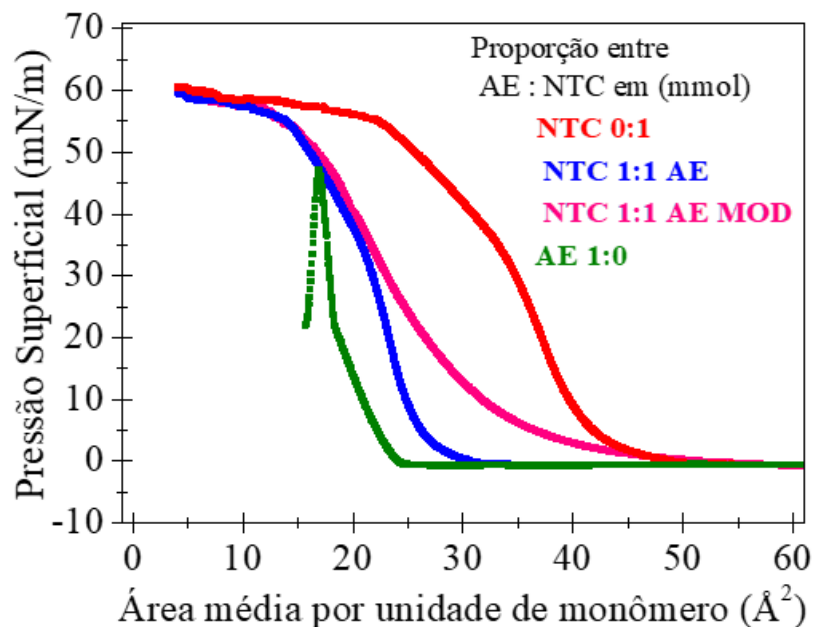


Figura 39- Isothermas dos materiais comprimidos na Cuba de Langmuir NTC e suas proporções Puras NTC 0:1, Misto com Ácido Esteárico NTC 1:1, e Modificado NTC 1:1 MOD.

Como se trata de uma estrutura mais rígida, essa variação de área ocupada pode estar relacionada com o tamanho da estrutura média original dos nanotubos de carbono quando paralelos à superfície da água. Neste trabalho, os nanotubos como monocamadas parecem estar orientados perpendicular ou levemente inclinados em relação à superfície.

Diferente dos polímeros de estrutura mais flexível e que podem ser mais instáveis e reduzir sua área até sem aumento da pressão ocasionado pelo movimento das barreiras laterais da Cuba, e os nanotubos são pouco solúveis e apresentam forte tendência a formar grandes agregados em meio aquoso corroborando o fato de serem rígidos e só podem ser depositados via técnica de Langmuir-Schaefer (LS) [79,80].

Ainda na **Figura 39**, a pressão de colapso não pronunciada para as moléculas de NTC devido a sua rigidez não “quebram” de fato [65,77], mas começam a se aproximar devido à forte interação que as torna agregadas formando uma monocamada muito rígida. Ambos os

casos apresentam pressões de colapso em torno de $60\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, isso mostra a forte interação dos nanotubos na interface água-ar em seu ponto máximo de compressão, pois, apesar da mistura, a interação entre os nanotubos de carbono não apresentou desvio significativo da pressão de colapso [81,82], praticamente com as soluções puras e misturas, modificadas ou não colapsando no mesmo ponto.

Para ambos os materiais quando comprimidos podemos observar leves inflexões nas curvas, o que indica uma provável reorganização molecular ocorrendo. Devido a estas transições, o valor de deposição sofre influência, indicando provavelmente que não se trata de sua fase condensada ou estável [82,83].

Uma análise mais detalhada do rearranjo molecular que ocorreu durante a compressão do material nas curvas isotérmicas (π -A) pode ser analisada com as curvas de módulo de compressibilidade (C_s^{-1}) para as outras misturas estudadas neste trabalho que será apresentada no próximo tópico deste trabalho [49]. A referida análise utiliza os métodos de energia livre de *Gibbs* para misturas, nos quais considera o ganho de energia relacionado à junção de componentes a um sistema [84].

6.1.1 - Isotermas (π -A) P3HT, P3OT e NTC e seus respectivos Módulo de Compressibilidade (C_s^{-1} vs Área)

A compressibilidade das monocamadas foram analisadas com a ideia de entender os detalhes da transição da fase líquido expandido para líquido condensado durante as isotermas (π -A), essa transição de fase é marcada por uma diminuição abrupta da área registrada durante a isoterma de compressão de um material. Como referência para um módulo de compressão ideal, podemos utilizar a curva do Ácido Esteárico (**Figura 40**) como material anfifílico ideal em uma Cuba de Langmuir [48,85].

As (Figuras 41 a) b) e c)) mostram os gráficos das isotermas quando analisadas pelo (C_s^{-1} vs Área) o módulo de compressibilidade versus a área da molécula, uma vez que esta variável vem de uma derivada que maximiza os detalhes das curvas que não são perceptíveis nas isotermas (π -A) convencionais.

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{d\pi}{dA} \right)_T$$

Equação do Módulo de Compressibilidade (C_s^{-1} vs Área)

Na equação apresentada temos que: A representa a área por molécula, π na pressão superficial e C_s^{-1} tem uma unidade de pressão superficial (mN m^{-1}). As curvas C_s^{-1} podem ser plotadas em função da pressão superficial ou área por unidade de material, permitindo estimar a determinação das fases de transição dos materiais quando comprimidos [84,86].

Como referência nas fases de transições podemos observar o ácido esteárico puro e sua análise de compressibilidade (C_s^{-1}), com curvas bem definidas, desde a mudança da fase gasosa, compressão máxima e fases líquido condensadas para líquido expandidas (Figura 40).

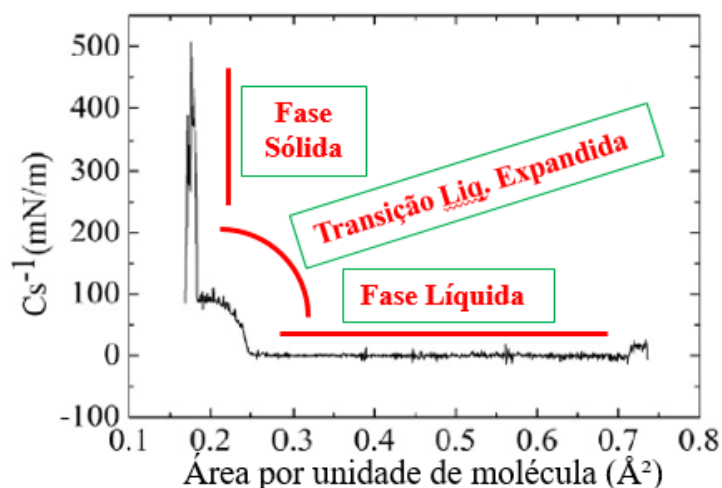


Figura 40-Gráfico de Módulo de Compressibilidade da molécula anfifílica ideal (Ácido Esteárico) e suas fases de ordenação bem definidas e servindo como base de comparação [49].

Pode-se observar (**Figura 40**) que durante o início da compressão (maiores áreas), os (C_s^{-1}) fica em torno de zero, o que significa não haver interação das moléculas na subfase aquosa, indicando que esta é a fase gasosa. O módulo de compressibilidade (C_s^{-1}) começa a aumentar (cerca de 12mN/m) à medida que a pressão superficial aumenta, esse fato ocorre devido ao surgimento das interações, apontando para mudanças de fase, seguida de uma reorganização que conduz a uma fase de transição correspondente para o início da fase condensada conforme a Classificação de *Harkin* (em aproximadamente 250 mN/m) [86,87].

Para os gráficos exibidos dos materiais P3HT, P3OT e NTC mistos com ácido esteárico (**Figura 41**), podemos começar a analisar as mudanças de fase quando o gráfico deixa de oscilar em torno da pressão zero, momento este em que podemos apontar a transição de fase inicial.

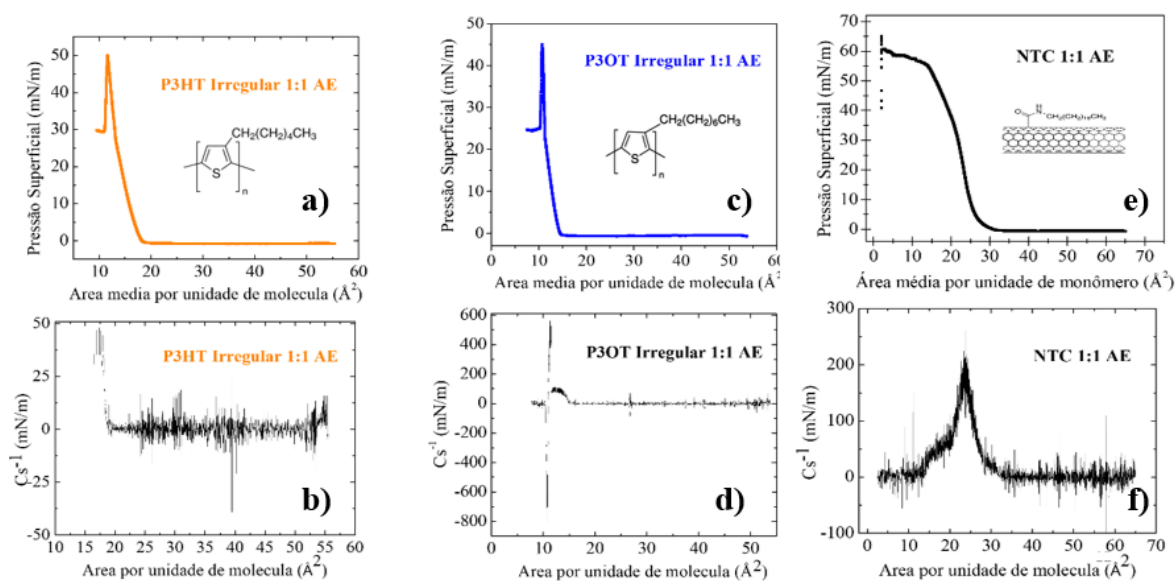


Figura 41-Módulo de compressibilidade da área (C_s^{-1} vs Å²) do: a) Isoterma (π -A) P3HT Irregular 1:1 AE, b) C_s^{-1} P3HT Irregular 1:1 AE, c) Isoterma (π -A) P3OT Irregular 1:1 AE, d) C_s^{-1} P3OT Irregular 1:1 AE, e) Isoterma (π -A) NTC Irregular 1:1 AE, f) C_s^{-1} NTC Irregular 1:1 AE.

Os picos exibidos por cada **Figura 41** do módulo de compressibilidade correspondem ao estado onde as monocamadas revelam sua máxima compressibilidade.

Para o P3HT Irregular 1:1 AE pode-se observar essa máxima compressão do material com pico próximo de Cs^{-1} 50mN/m (**Figura 40 a**)), sugerindo que após esse pico de transição saiu da sua fase gasosa para uma fase mais condensada [84,87]. Para o P3OT apesar de um pico assíduo na (**Figura 40 d**)), considerando a curvatura menos temos um valor próximo dos Cs^{-1} 100 mN/m. Lembrando que durante as oscilações de picos acentuados ou mesmo curvas mais suaves, o ideal é utilizar para deposição após estes períodos de transição de fases, garantindo para qualquer um dos três materiais uma fase sólida mais estável e sem mudanças na monocamada formada naquela pressão escolhida [84].

Fazendo uma análise geral, podemos notar que para o P3HT e o P3OT Irregulares e mistos (1:1) as pressões de mudanças e transições evidentes estabilizam depois que a área das moléculas ocupam espaço maior que 20 \AA^2 . Já para o NTC isso acontece após a molécula atingir tamanho médio de 35 \AA^2 . Fato relacionado a geometria cilíndrica ou a maleabilidade/flexibilidade de cada material [84].

Os filmes que apresentam (Cs^{-1}) com altos valores como o NTC acima de 250mN/m (**Figura 40 f**) formam estrutura mais rígidas em seu pico máximo, correspondendo à fase líquida-condensada, indicando uma maior tensão para romper essa nova fase de organização quando comparados com os polímeros regioirregulares, e até quando comparado a outros polímeros encontrado na literatura em proporções mistas que ficam próximos dos 150 mN/m [84,88–90]. As inflexões observadas nos gráficos revelam as fases e as transições durante a compressão nos filmes sobre a subfase aquosa.

6.2 - Resultados das medidas de Espectroscopia Óptica UV-Vis, BAM e Perfilometria dos Filmes Finos e *DropCasting*

6.2.1 - Espectroscopia Óptica UV-Vis

Foram realizadas medidas UV-Vis para as soluções preparadas dos materiais, para servir posteriormente como comparação entre sua absorção óptica em forma de solução líquida (ainda sem organização sólida) e depois na forma de filmes sólidos. Apesar de não exibir uma conformação sólida como amostras solidas, aqui podemos ver a intensidade de absorção e ter um parâmetro inicial dos materiais em solução antes e depois do processamento. Podemos observar na (**Figura 42**), picos de destaque de absorção das soluções de P3HT, P3OT e NTC pouco menos saliente, com valores apresentados de pico máximo de 427, 432 e 714 nm de comprimento de onda dos P3HT, P3OT e NTC respectivamente puros em concentração de 0,05 mg/ml [84].

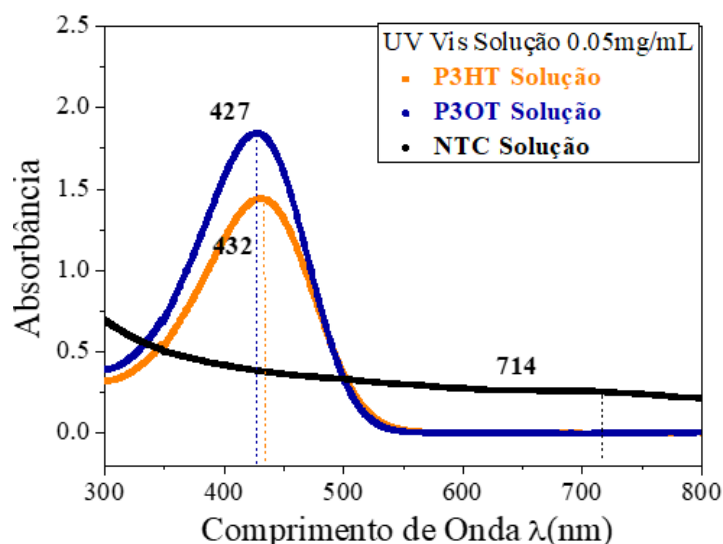


Figura 42-Espectroscopia UV-Vis dos materiais (P3HT, P3OT e NTC) Solubilizados em Clorofórmio.

As imagens a seguir (**Figuras 42, 43 e 44**) são os espectros analisados para os valores de absorção óptica dos filmes sólidos obtidos, com o intuito de simplificar a análise dos vários espectros obtidos, e separados para a discussão com relação a seu crescimento linear que será apresentado na sequência.

Comparando os filmes puros (**Figura 42**) dos polímeros que apresentou um pico mais acentuado de absorção, podemos ver que utilizando a técnica LS na fabricação de filmes com o seu número de camadas. Os filmes de P3HT quando na forma de filmes finos apresentam um maior deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda, indicando menor nível de energia de *gap óptico* formado, que pode ser correlacionado a um material melhor organizado e sendo um facilitador para o transporte de cargas elétricas [91].

O “Gap Óptico”, também conhecido como *bandgap*, refere-se à diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado de um material semicondutor. Essa diferença de energia é essencial para estimar ou determinar as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Quando um material possui um *gap óptico*, ele pode absorver ou emitir fótons de determinadas energias. Materiais com um *gap óptico* menor são considerados semicondutores, enquanto materiais com um *gap óptico* maior são próximos de isolantes. Aqui podemos fazer uma correlação entre as bandas laterais e seus respectivos comprimentos de ondas com essa análise dos materiais na forma de filmes finos [92].

O mesmo efeito pode-se observar para os nanotubos de carbono após sua forma de filmes finos apresentados com picos de 446, 441 e 746 nm de comprimento de onda dos P3HT, P3OT e NTC respectivamente [84].

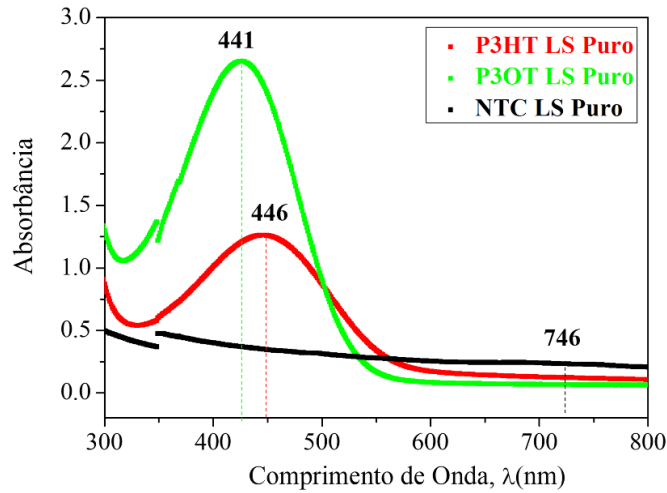


Figura 43-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos Puros pela técnica LS dos materiais P3HT, P3OT e NTC.

Quando estes mesmos filmes são fabricados e analisados com ácido esteárico misturados, pode-se observar uma melhora quando a sua organização ótica para todos os materiais. Apesar de não apresentar deslocamento tão diferente com relação aos filmes sólidos puros, essa adição na mistura melhora o deslocamento do filme P3OT, permitindo que todos apresentem maiores bandas de absorção óptica, ou seja, menores valores de energia de *gap* óptico [28,84,91,93]. Podemos observar os picos dessas bandas apresentado valores máximo de 443, 431 e 745 nm de comprimento de onda dos P3HT, P3OT e NTC mistos com ácido esteárico respectivamente (**Figura 43**).

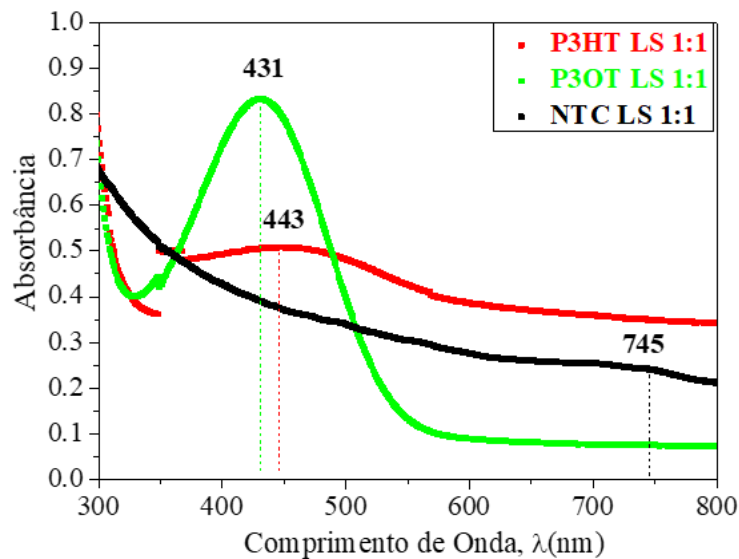


Figura 44-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos mistos com Ácido Esteárico pela técnica LS dos materiais P3HT, P3OT e NTC.

Para os filmes fabricados por DropCasting podemos observar uma maior absorção que podemos atribuir as soluções mais concentradas, fato que esse tipo de solução concentrada é recomendada na fabricação, pois estamos trabalhando com espalhamento e evaporação, e caso tenhamos pouco material espalhado em solução durante o processo podemos obter partes do substrato não recobertas após a evaporação, não garantindo um funcionamento ideal das medidas elétricas realizadas sobre os contatos do eletrodo interdigitado [28,84,91].

Ambas as abordagens de espectroscopia utilizando o filme sólido e a solução do polímero em solvente têm suas vantagens e aplicações específicas. A espectroscopia UV-Vis de filme fino sólido é utilizada para estudo de filmes finos de semicondutores, no qual a estrutura, organização e composição são de interesse do dispositivo final. No entanto, a espectroscopia UV-Vis em solução é amplamente utilizada para análise quantitativa e

qualitativa de compostos em solução, como determinação de concentração, identificação de substâncias, estudos de cinética e interações moleculares.

Uma comparação com relação a sua forma em solução é que os materiais apresentaram um maior deslocamento de banda para maiores comprimentos de onda, deslocando-se novamente para picos e bandas com maior comprimento de onda, indicando novamente que a técnica utilizada e as soluções possuem a capacidade de otimizar as características condutoras dos materiais aqui apresentados.

Esta característica de organizar e possivelmente otimizar as camadas sobre os dispositivos pode favorecer a confecção dos dispositivos sensores ou qualquer outro dispositivo com potencial de aplicação na eletrônica orgânica.

Podemos ressaltar também a influência do ácido esteárico em tornar a dispersão dos materiais mais fácil, auxiliando na melhora de todos os filmes com relação à condutividade elétrica devido a sua aproximação do nível de *Gap* óptico destes condutores orgânicos [91,93]. Podemos dizer dentro deste contexto que a adição do ácido esteárico seria um fator positivo, pois apesar de ser uma molécula ideal para a Cuba de Langmuir, é um material de caráter

isolante, porém otimiza o processamento utilizado nos materiais estudados para a técnica de Langmuir [49,84].

Os valores máximos de 443, 432 e 716 nm de comprimento de onda dos P3HT, P3OT e NTC respectivamente agora por *DropCasting* (**Figura 45**).

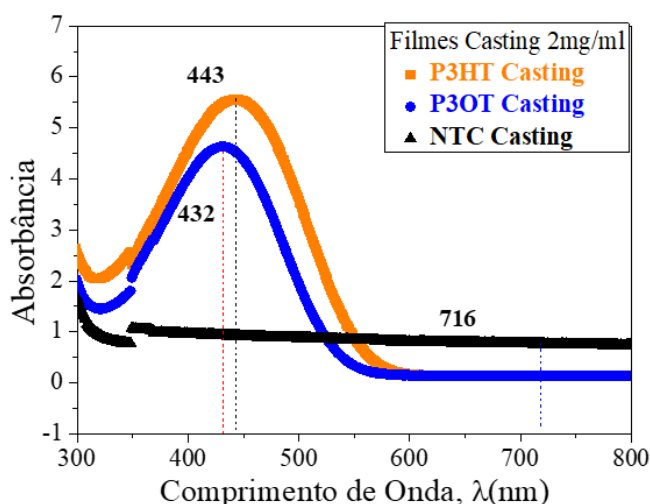


Figura 45-Espectroscopia UV-Vis dos filmes finos Puros pela técnica *DropCasting* dos materiais P3HT, P3OT e NTC.

Observado as **Figuras 46 e 47**, onde temos os gráficos completos das várias camadas de medidas de crescimento e absorção UV -Vis, podemos ter uma compreensão de como o material se rearranjou durante a deposição em todo o processo sobre o substrato sólido.

Utilizando como referência os picos de maior absorção dos filmes puros e mistos, podemos observar de uma maneira geral o quanto os materiais, em sua forma pura ou mista com Ácido esteárico, se mostrou propícia à deposição pelo método de Langmuir Schaefer, apresentando um crescimento linear em suas diversas camadas depositadas.

Essa análise de crescimento pode ser observada nas **Figuras 46 e 47**, em que foi utilizado o pico de absorção máxima de cada filme e sua organização linear.

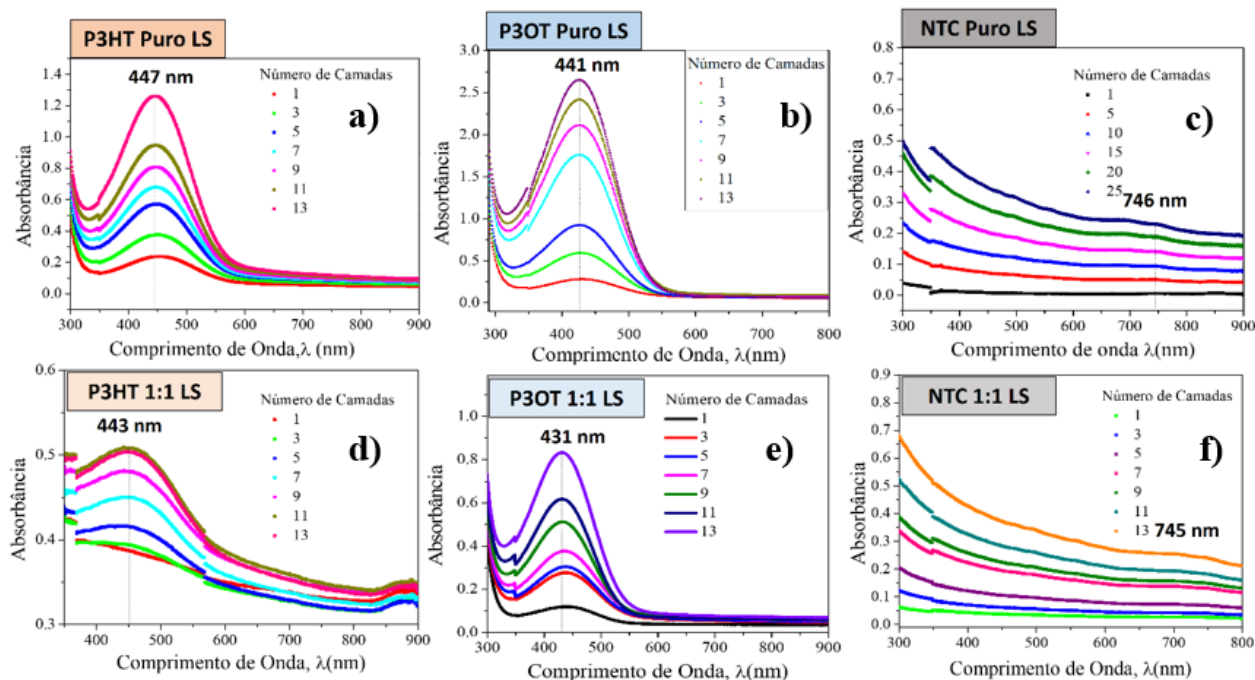


Figura 46-Espectroscopia UV-Vis dos filmes Puros e mistos com Ácido Esteárico fabricados pela técnica LS: a) P3HT Puro LS, b) P3OT Puro LS, c) NTC Puro LS, d) P3HT 1:1 LS, e) P3OT 1:1 LS, f) NTC 1:1 LS.

Apesar dos filmes polímeros regioirregulares apresentarem uma certa elasticidade, durante a deposição utilizando-se da técnica LS pode-se, contornar esse comportamento que poderia comprometer essa organização camada a camada, mantendo a qualidade ótica, morfológica e posteriormente seu potencial elétrico como camada ativa sensorial [84,91].

Na **Tabela 4** temos os valores de absorbância de maneira resumida para uma comparação simplificada.

Tabela 4-Máxima absorção dos comprimentos de onda dos materiais P3HT, P3OT e NTC puros e mistos.

	Máxima comprimento de onda da absorção dado em (nm)					
Material	P3HT Puro	P3HT 1:1	P3OT	P3OT 1:1	NTC	NTC 1:1
Solução	431	-	427	-	714	-
Filme LS	446	443	441	431	746	745
Filme Casting	443	-	432	-	716	-

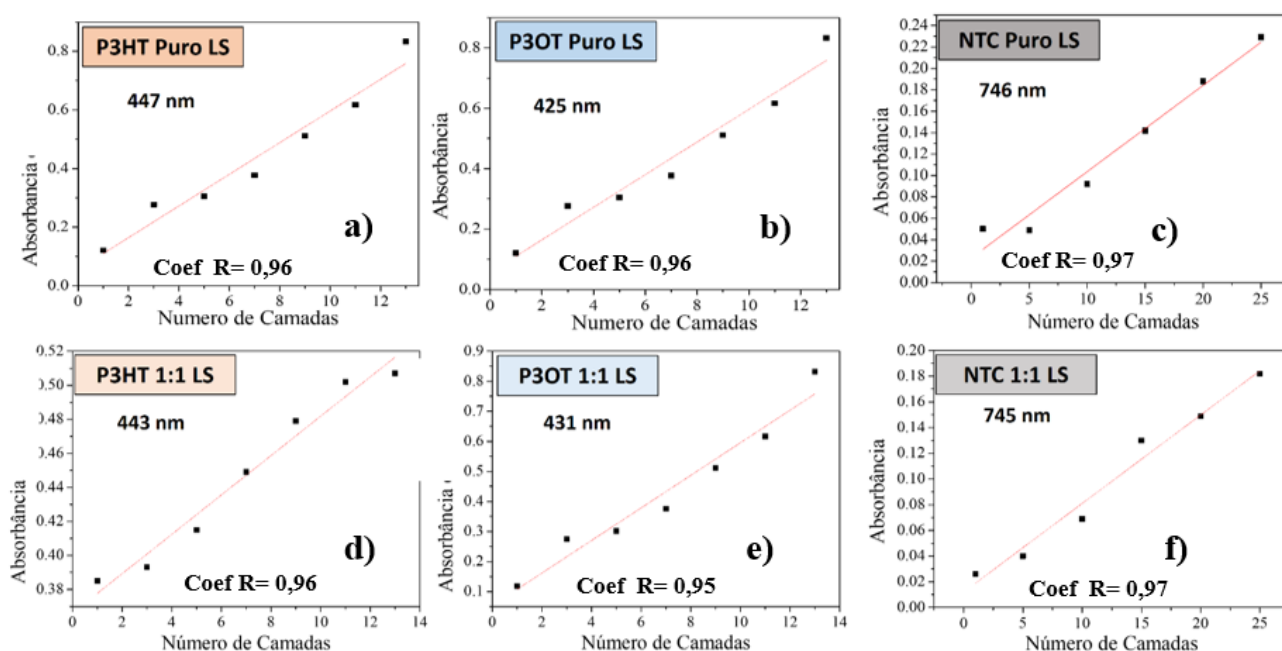


Figura 47- Medidas de Crescimento dos filmes pela Espectroscopia UV-Vis dos filmes Puros e mistos com Ácido Esteárico fabricados pela técnica LS: a) P3HT Puro LS, b) P3OT Puro LS, c) NTC Puro LS, d) P3HT 1:1 LS, e) P3OT 1:1 LS, f) NTC 1:1 LS.

Como um importante complemento das análises de crescimento dos filmes finos depositados, foi realizado uma estimativa média da espessura desses filmes. Os materiais depositadas apresentaram um crescimento linear nas camadas como pode ser observado. Utilizando desta conclusão, foi estimado a espessura média das camadas de cada material por Langmuir Puro e Misto com ácido esteárico, e também puro pela técnica *DropCasting* no tópico sobre *Perfilometria*.

6.2.2 - Medidas de BAM nos filmes de Langmuir Durante a Compressão

Através das medidas de Microscopia de Ângulo de *Brewster* (BAM), foi possível obter uma compreensão visual do comportamento do material na subfase água-ar, permitindo a observação de domínios e a formação de aglomerados durante a compressão do material na Cuba de Langmuir. As **Figuras 48, 49, 50, 51, 52, 53** a seguir mostram o comportamento dos materiais puros e mistos quando comprimidos [84].

Observando a **Figura 48 e 49**, podemos ressaltar que ambos polímeros região irregulares quando puros, apresentam uma certo nível de aglomeração de material na subfase aquosa, no qual apresentam aglomerados dispersos em grande “placas” ou emaranhados de polímeros, indicando que estes Polímero P3HT e P3OT se aglomeraram. Devido a esse comportamento já estar ocorrendo antes da compressão das barreiras laterais, pode-se notar uma certa instabilidade onde os polímeros em pressões 10 mN/m se mostram em grandes espaços desorganizados.

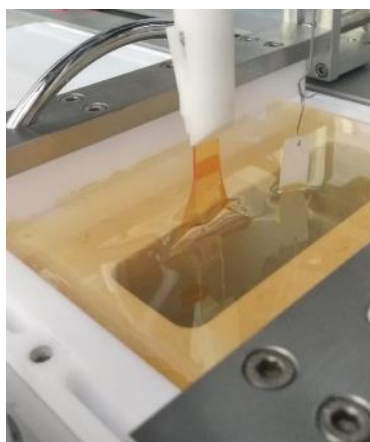


Figura 48-P3HT regioirregular esticando durante uma tentativa de deposição por Langmuir Blodgett.

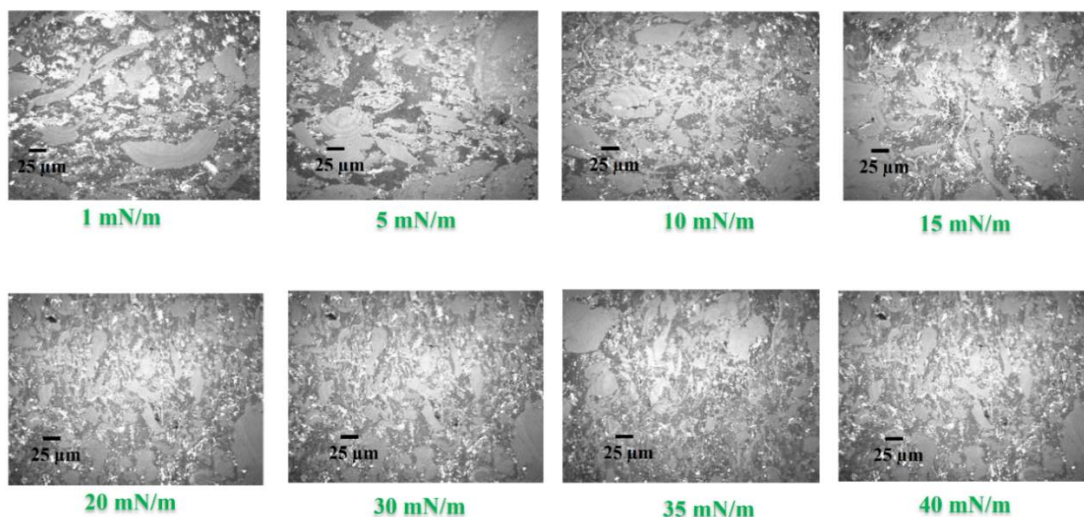


Figura 49-Imagem de compressão do P3HT puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

Ao observar os materiais P3HT com AE e P3OT com AE em sua forma mista (**Figuras 51 e 52**), a formação dos aglomerados tende a ser menor, no qual a dispersão dos polímeros se mostrou facilitada. Essas imagens de melhor homogeneidade já podem ser observadas logo no início das primeiras pressões registradas, indicando a influência da molécula ideal na dispersão e diminuição do empacotamento dos polímeros na subfase da Cuba de Langmuir.

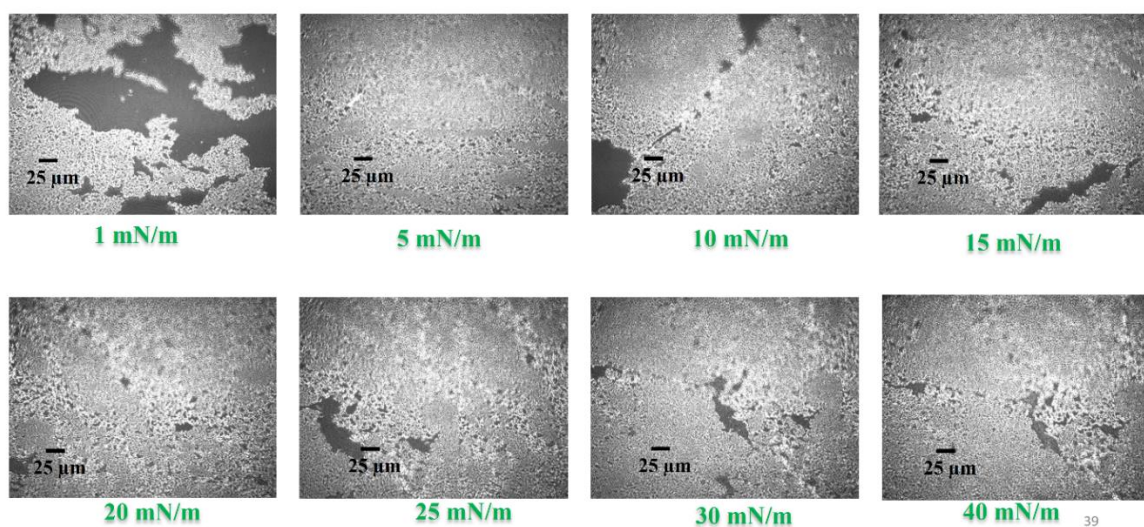


Figura 50-Imagem da compressão de AE e P3HT (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

Um outro fato que se pode relatar a respeito do polímeros régio irregulares como o P3HT e o P3OT é que apresentaram diminuição da área do material após tempo na subfase, mesmo sem comprimir ainda mais, ou seja, o material se aglomera e provavelmente empacota além do fator compressão lateral da barreiras, indicando um certo nível de instabilidade para organização durante um grande período. Esse fato pode gerar filmes mais espessos do que o esperado, reduzindo parte da organização controlada desses materiais [94,95]. Essas observações durante a compressão observada pelo BAM podem ser vistas na deposição das camadas realizadas apresentadas na (**Figuras 49 e 50**) a seguir, no qual estes materiais além de se mostrarem condensados nas imagens, conferem este mesmo caráter durante sua deposição para os substratos sólidos exibindo uma consistência elástica ao tocar o substrato sólido e ser retirado da Cuba de Langmuir quando muito comprimido (**Figura 48**).

Este efeito aqui observado na imagem se repete para o material misto com ácido esteárico, porém em menor intensidade de elasticidade e viscosidade. Apesar do Ácido Esteárico proporcionar uma melhora durante o processo de deposição, ainda é um fator que impossibilita uma deposição pela técnica de Langmuir Blodgett (LB) de uma monocamada estável por imersão vertical do substrato sólido. Dessa forma, umas das alternativas encontradas para deposição deste material e seus derivados foi recorrer para a deposição por LS.

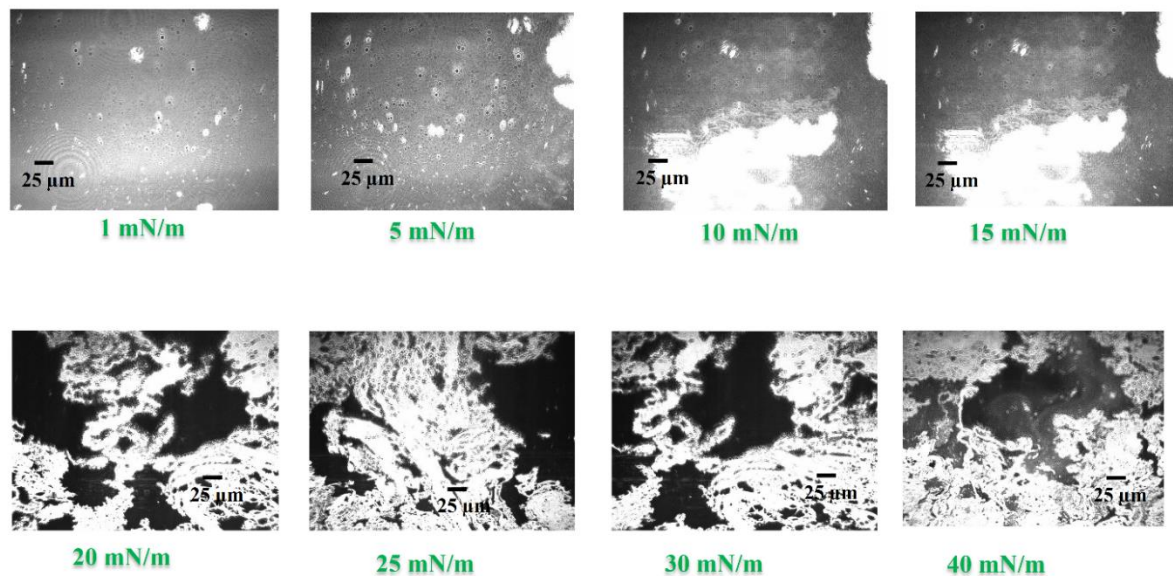


Figura 51-Imagem de compressão do P3OT puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

Observando as **Figuras 53 e 54** podemos realizar uma comparação entre o NTC Puro e o Misto quando comprimido a uma taxa de 10 mm/min. Na pressão inicial podemos observar alguns aglomerados na forma de pequenas “placas” mais inteiras sobre a superfície, onde com o aumento da compressão do material mostra que esse nanotubo se aglomera formando uma subfase aparentemente rígida sobre a subfase, fato que já é observado ao atingir uma pressão superficial próxima de 25mN/m. Ao observar o nanotubo em sua forma mista com ácido esteárico (**Figura 54**), a formação de aglomerados tende a ser menor, onde a dispersão no NTC é mais fácil, o que proporciona menor rigidez para os filmes de Langmuir, e uma melhor distribuição do material sobre a superfície, reduzindo a grande formação de placas e aglomerados, no qual a organização a partir de 25mN/m apresenta uma superfície bem recoberta e mais homogênea de material e melhor distribuída na subfase aquosa [84,96,97].

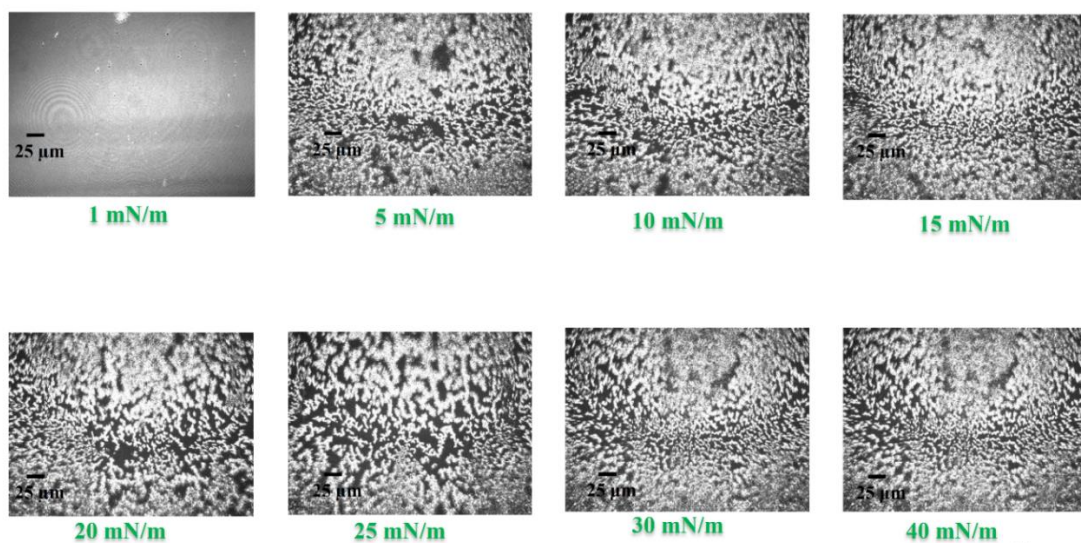


Figura 52-Imagem da compressão de AE e P3OT (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

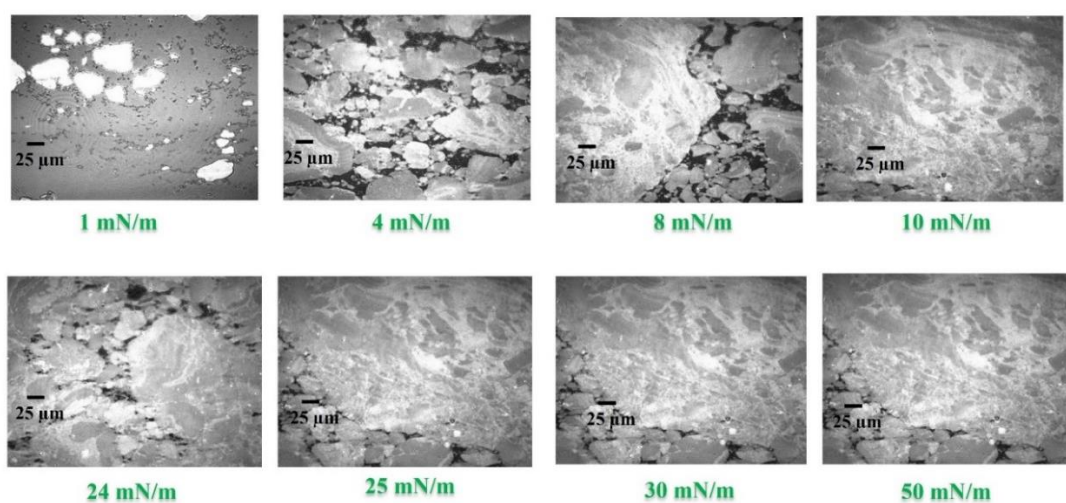


Figura 53-Imagem de compressão do NTC puro em subfase aquosa sob o microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

As **Figuras 53 e 54** do NTC puro e misto é uma imagem que possivelmente retrata o filme fino sobre a água, um deles mais inteiro e aglomerado quando puro, e o outro melhor disperso na subfase.

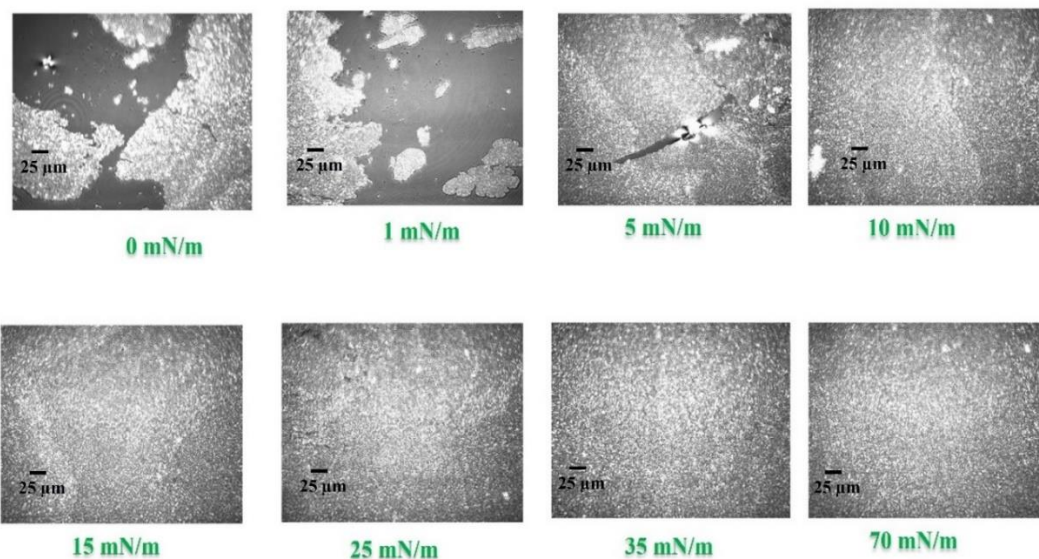


Figura 54-Imagem da compressão de AE e NTCs (1: 1) em subfase aquosa sob microscópio de ângulo de Brewster (BAM).

Para todos os materiais esse efeito de melhor distribuição está relacionada ao caráter anfifílico ideal do ácido esteárico por estabelecer ligações de menor intensidade com os materiais, porém permitindo uma maior dispersão dos polímeros e dos nanotubos [84].

6.2.3 - Medidas de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) das Fibras de PVDF

Por meio de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) foi possível observar a formação de uma camada de fibras sobre o substrato sólido nas configurações já mencionadas, porém aqui foi utilizado um tempo de eletrofiação de 5 min (**Figura 55**).

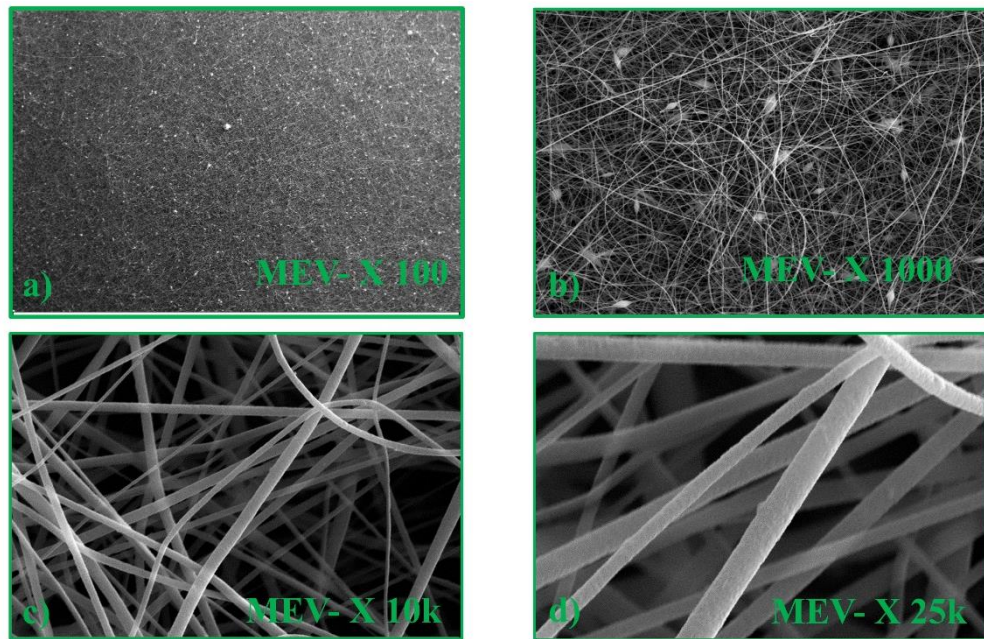


Figura 55- Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) das fibras de PVDF fiadas em um tempo de 5 minutos em diferentes ampliações. a) 100 vezes, b) 1000 vezes, c) 10.000 vezes e d) 25.000 vezes.

Podemos observar uma boa formação homogênea de fibras, porém ainda existem lacunas para uma solução com material condutor dissolvido se espalhar e adentrar as fibras produzidas, criando uma superfície com cavidades que permitem um bom contato entre vapor gasoso e o sensor fabricado.

Aqui temos ampliações das imagens em 100, 1000, 10.000 e 25.000 vezes. Podemos observar que mesmo com a grande quantidade de fibras formadas, o procedimento resultou em fibras com boa definição física, e poucas imperfeições para nossa aplicação como polímero matriz do sensor.

6.3 – Medidas Morfológicas

6.3.1 - Microscopia de Força Atômica dos Filmes Finos LS

Para as análises morfológicas utilizando a Microscopia de Força Atômica em escala nanométrica nos filmes, foram realizados nos polímeros irregulares P3HT Puro e Misto com Ácido Esteárico, P3OT Puro e Misto com Ácido Esteárico e NTC Puro e Misto com Ácido Esteárico.

Através do uso do AFM, foi possível observar as imagens de relevo de polímeros orgânicos e nanotubos de carbono, bem como tirar conclusões sobre como sua morfologia é afetada quando processados pela técnica LS, DropCasting ou Eletrofição. Essas observações corroboram com as medidas de BAM realizadas anteriormente, ainda em subfase aquosa.

Ao comparar os filmes finos mistos com suas versões puras, observou-se que, em todos os casos, os filmes mistos apresentaram uma raiz quadrática média da rugosidade (RMS), apesar do domínio e seu tamanho médio dos grãos formado exibirem uma área de contato maior em seu relevo. Esse fato pode ser relacionado com a força de atração do substrato sólido, que gerou o efeito de apresentar grãos salientes e altos quando misturados com o ácido esteárico, aumentando a rugosidade quando depositados sobre os substratos de vidro [94].

No caso do P3HT Puro, a rugosidade foi de 2,99 nm, enquanto no misto foi de 28,82 nm, e no DropCasting foi de 13,79 nm (**Figuras 56, 57 e 58**).

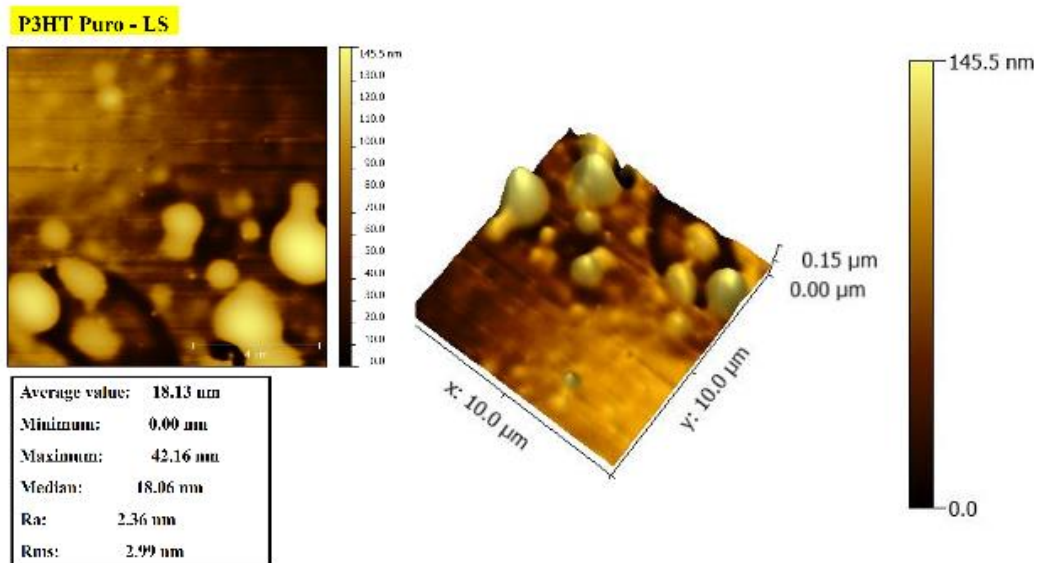


Figura 56- Medidas de AFM do P3HT LS Puro

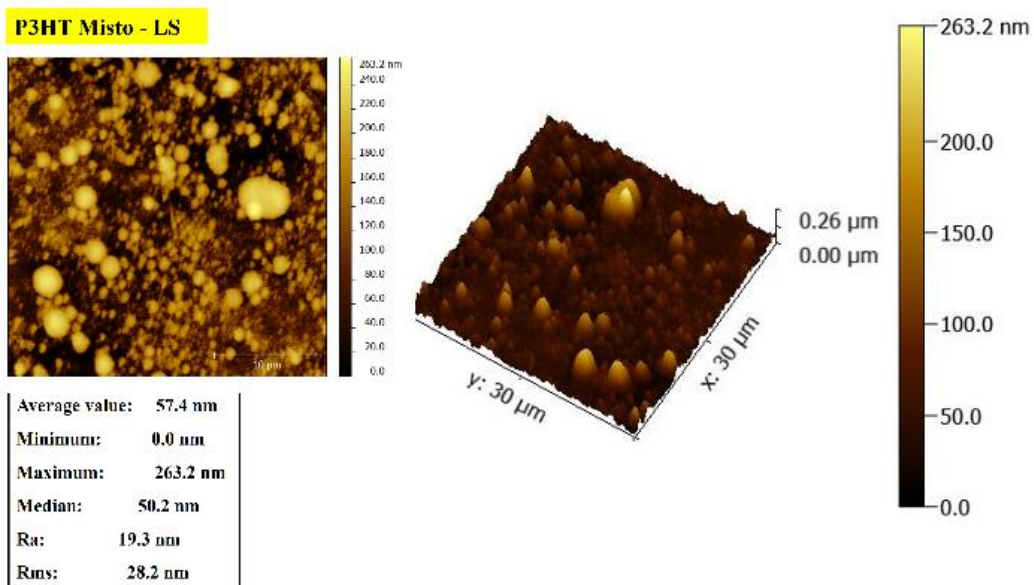


Figura 57- Medidas de AFM do P3HT LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.

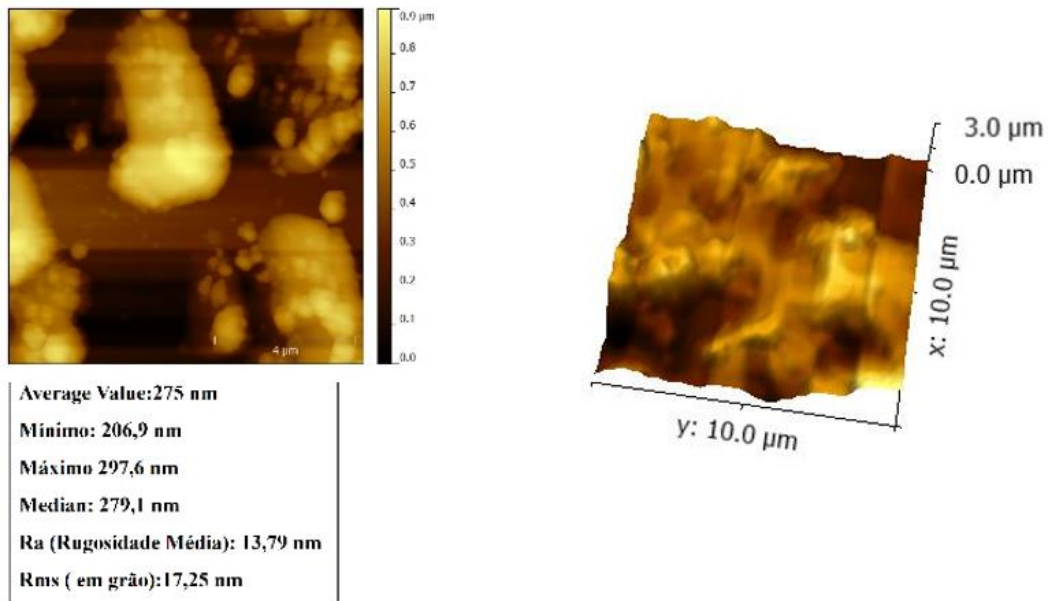


Figura 58-Medidas de AFM do P3HT Régio irregular filme DropCasting.

Com relação ao P3OT Puro, as rugosidades foram de 16,3 nm, misto 53,7 nm, e DropCasting 5,46 nm (**Figuras 59, 60 e 61**). É importante notar que quanto maior o número de carbonos do polímero irregular, maior o fator de formação de agregados e sua dispersão [94].

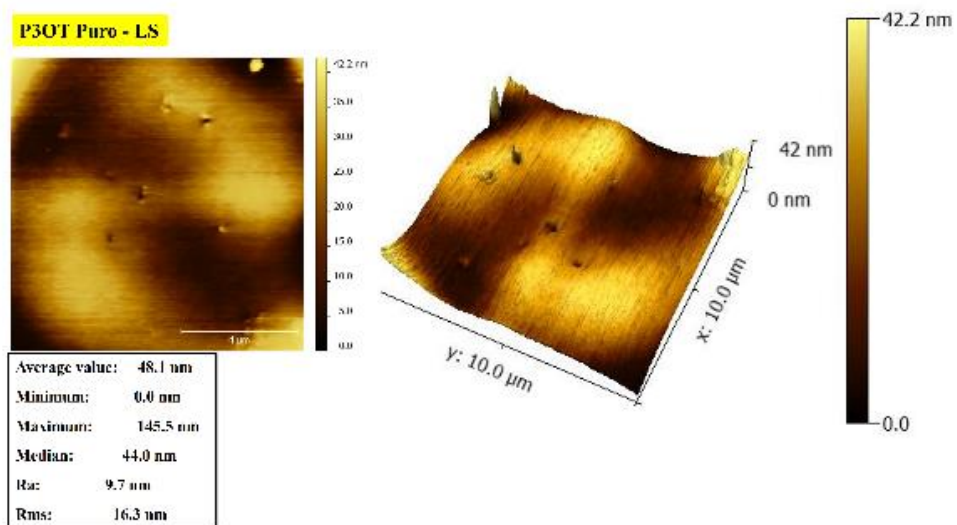


Figura 59-Medidas de AFM do P3OT LS Puro

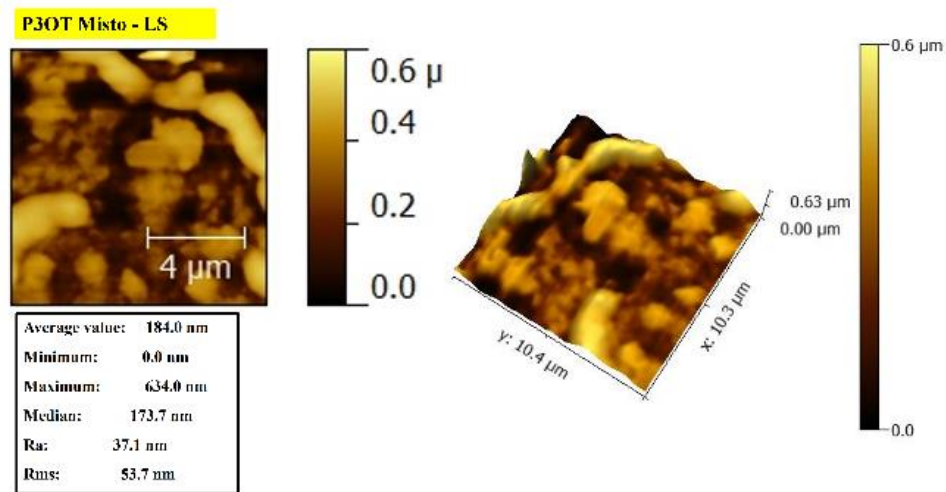


Figura 60-Medidas de AFM do P3OT LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.

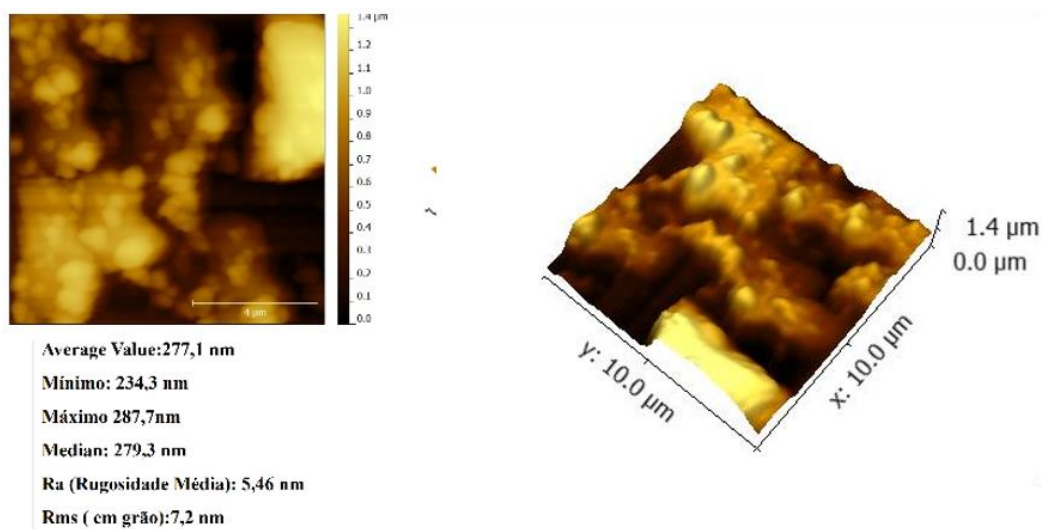


Figura 61-Medidas de AFM do P3OT Régio irregular filme DropCasting.

No caso dos filmes de NTC Puro, a rugosidade foi de 40,7 nm, enquanto no misto foi de 71,3 nm, e no DropCasting foi de 47,2 nm (**Figuras 62, 63 e 64**). Apesar de uma maior rugosidade e dispersão do material formado, com relação aos polímeros, o NTC apresentou menor influência sobre o relevo superficial formado, devido à sua forma mais rígida e melhor definida [98].

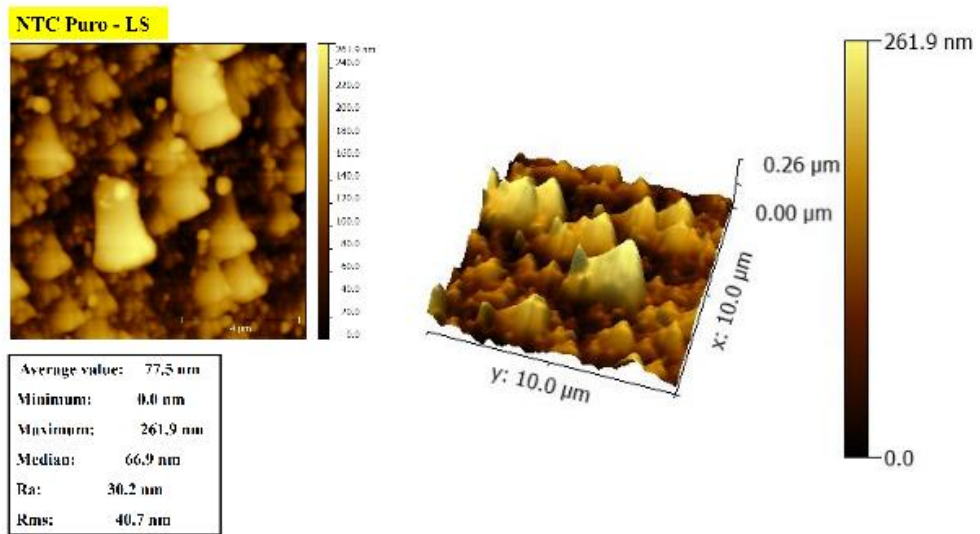


Figura 62-Medidas de AFM do NTC LS Puro.

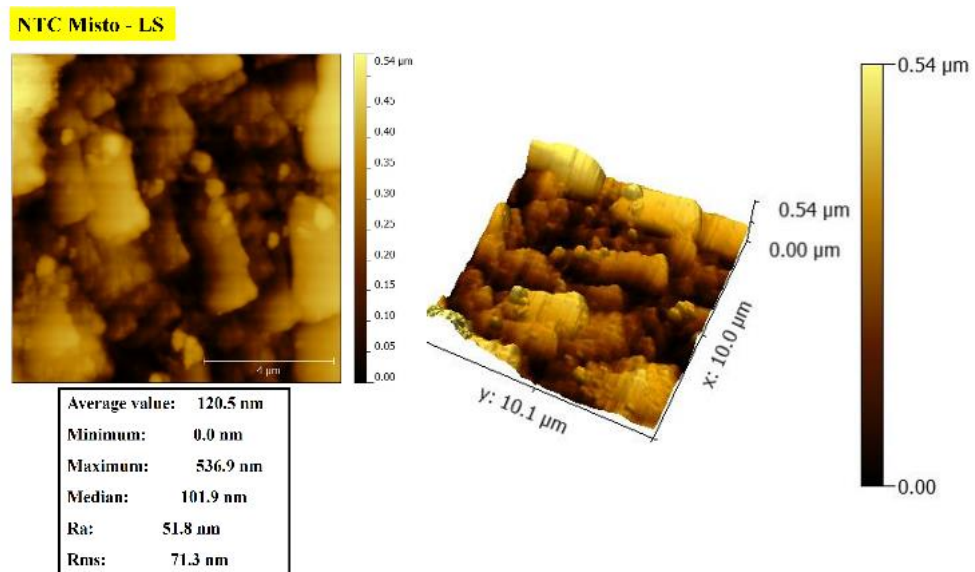


Figura 63-Medidas de AFM do NTC LS misto (1:1) mmol com Ácido Esteárico.

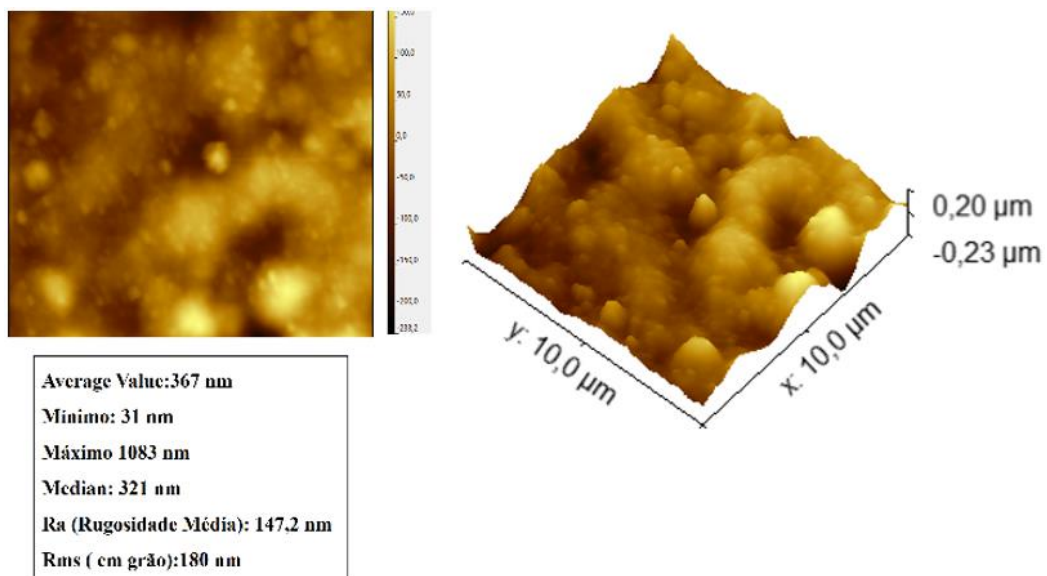


Figura 64-Medidas de AFM do NTC filme DropCasting.

Os valores de Rugosidade podem ser observados na Tabela a seguir (**Tabela 5**)

Tabela 5: Valores de Rugosidade Média, RMS e Valor Médio das medidas de AFM realizadas.

<i>Filmes</i>	<i>Rugosidade Média (nm)</i>	<i>RMS (nm)</i>	<i>Valor Médio (nm)</i>
<i>P3HT LS Puro</i>	2,36	2,99	18,13
<i>P3HT LS/AE</i>	19,3	28,2	57,4
<i>P3HT DropCasting</i>	13,8	17,2	275
<i>P3OT LS Puro</i>	9,7	16,3	48,1
<i>P3OT LS/AE</i>	37,1	53,7	184
<i>P3OT DropCasting</i>	5,5	7,2	277,1
<i>NTC LS Puro</i>	30,2	40,7	77,5
<i>NTC LS/AE</i>	51,8	71,3	120,5
<i>NTC DropCasting</i>	147,2	180	367

Podemos destacar que o ácido esteárico tem um efeito notável nos filmes finos de Langmuir. Embora o ácido esteárico aumente a rugosidade e a área superficial desses filmes, ele tem uma influência significativa na redução da condutividade elétrica. Este fato pode ser observado quando os sensores são expostos aos vapores durante as medições de corrente por tensão (I vs V) e corrente por tempo (I vs t). Em outras palavras, a presença do ácido esteárico nos filmes finos de Langmuir pode diferenciar a capacidade do sensor para conduzir

eletricidade quando exposto a determinados vapores, apesar de aumentar a área disponível para a detecção desses vapores.

A menor rugosidade em filmes finos orgânicos pode, em geral, reduzir sua condução elétrica [99]. No entanto, quando esses filmes são utilizados como sensores, essa característica pode ser um diferencial importante para a detecção de diferentes gases que estão sendo estudados. Em outras palavras, uma superfície mais lisa ou mais rugosa pode ser mais eficiente para a detecção de certos gases, e isso pode ser especialmente vantajoso na fabricação de sensores que buscam por certa seletividade sensorial, mas cada caso específico deve ser estudado, analisado e comparado com medidas e caracterizações realizadas. [98].

6.3.2 - Resultados Obtidos das medidas de Perfilometria

Foram realizadas medidas de perfilometria com os filmes obtidos, no qual o número de camadas que cada uma possuía foi utilizado de referência para o valor médio ao final das espessuras médias estimadas como apresentados na **Tabela 6** a seguir.

Tabela 6-Média estimada das medidas de perfilometria dos filmes fabricados de P3HT, P3OT e NTC por Langmuir Schaefer ou Dropcasting.

Espessuras em nm	P3HT LS	P3HT/AE LS	P3OT LS	P3OT/AE LS	NTC LS	NTC/AE LS	P3HT Casting	P3OT Casting	NTC Casting
Espessura do Filme	445	339	1475,9	1145	4400	3500	234,3	164,5	1790
Espessura 1 Camada	34,1	26	113,5	88	175	140	233	162	1790

Alguns dos materiais mensurados pode apresentar alguma variação devido a sua instabilidade ou compactação de camadas durante a técnica de processamento, gerando filmes mais espessos do que o esperado. Aqui podemos concluir que os polímeros puros menos dispersos na Cuba de Langmuir ficaram mais espesso do que quando comparados com suas versões mistas com ácido esteárico. O mesmo pode ser observado com os nanotubos de carbono, que apesar de não apresentar instabilidade na subfase aquosa, pode-se obter camadas mais finas com a utilização da molécula anfifílica ideal. Dessa forma podemos ver como a adição de ácido esteárico na dispersão e deposição para fabricação dos filmes de Langmuir influencia o processo, permitindo otimizar quando se trata em fabricar camadas mais finas e um tanto mais estáveis para deposição e estudo [48].

Com relação aos filmes *DropCasting*, podemos observar uma espessa camada de material formada, principalmente para o NTC em sua forma pura, no entanto, devemos considerar que durante a implementação desta técnica a concentra da solução foi maior do que para a técnica de Langmuir. A camada de nanotubo depositada por Dropcasting foi depositada em concentração de 2 mg/ml de solução até a evaporação, e devido à alta concentração a conformação ao secar sobre o substrato pôde gerar estruturas baseadas nos nanotubos cilíndricos que podem ser arquitetados de maneira vertical e rígida; Em comparação com os polímeros que são mais maleáveis é provável uma arquitetura que ocupe um menor espaço e consequentemente camadas mais próximo da ordem dos nanômetros [100,101].

Podemos estabelecer uma correlação entre os resultados obtidos na Microscopia de Força Atômica e Perfilometria, conforme apresentado e resumido nas Tabelas 5 e 6.

Os polímeros puros exibiram uma menor rugosidade, exceto o NTC (nanotubo de carbono). No caso dos polímeros conjugados, observamos que, ao serem misturados com ácido esteárico, seus filmes apresentaram maior rugosidade, provavelmente devido à formação de agregados menores. No entanto, esses filmes também demonstraram uma espessura e superfície

mais homogêneas. Isso pode ser observado também em relação à espessura reduzida dos filmes à base de polímeros.

No caso dos nanotubos de carbono, apesar da dispersão do material na Cuba de Langmuir, observamos uma maior rugosidade. Isso pode estar relacionado à posição dos ácidos e à interação não tão facilitada com os carbonos em sua forma mais pura. Os nanotubos também se mostraram mais rígidos na Cuba de Langmuir e menos propensos a estabelecer uma interação mais forte com outros materiais, mesmo com a molécula ideal, que é o ácido esteárico.

Lamento se houver algum erro de digitação ou interpretação. Espero que esta resposta esteja mais clara e adequada à sua solicitação.

6.4 - Caracterização Elétricas em Corrente Contínua das Amostras Langmuir, *DropCasting* e Fibras Decoradas.

6.4.1 - Medidas de Corrente por Tensão (I vs V)

Por meio das medidas elétricas em corrente contínua de corrente por tensão (I vs V) utilizando a fonte DC Keithley pode-se observar e extrair valores e informações relacionadas a condutividade e resistência elétrica dos materiais depositados sobre o eletrodo interdigitado de ouro (IDE).

Considerando que os eletrodos interdigitados (IDE) de ouro, quando recobertos por um material condutor e submetidos a uma tensão, geram contatos entre interfaces iguais, é possível formar uma estrutura de interface Ouro/Polímero/Ouro. Como os eletrodos utilizados são compostos apenas por ouro, podemos garantir que ambos os lados possuem a mesma função trabalho, o que resulta em medidas ôhmicas de resistência elétrica constante, como observado nos resultados apresentados. Eventuais variações nas retas podem ser causadas por fatores como

o material ou imperfeições no processo de coleta/injeção de cargas, mas ainda assim é possível extrair seus coeficientes de inclinação estimados pelos vários pontos e, assim, obter a resistência e condutividade elétrica de qualquer material em estudo [102,103].

Dessa forma, com os filmes finos depositados sobre os IDE de ouro constituídos de P3HT, P3OT e Nanotubo em suas proporções e técnicas (conforme **Tabela 6**), é possível estimar os valores de condutividade e resistência elétrica, conforme demonstrado na **Figura 65**.

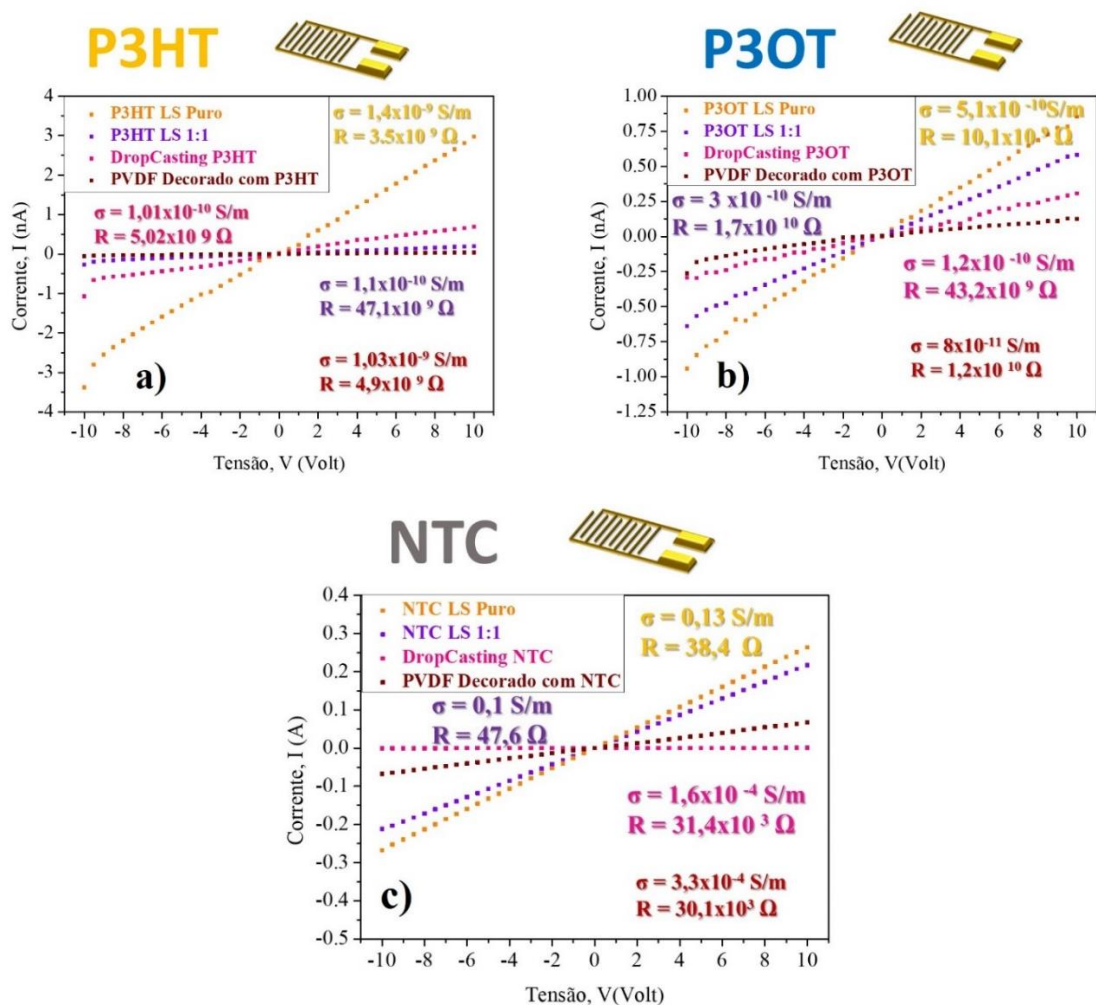


Figura 65- Medidas de Corrente por Tensão (I vs V) dos filmes: a) P3HT LS Puro, P3HT LS 1:1, P3HT DropCasting; b) P3OT LS Puro, P3OT LS 1:1, P3OT DropCasting; c) NTC LS Puro, NTC LS 1:1, NTC DropCasting.

As retas obtidas com a caracterização (I vs V) em corrente contínua sobre o IDE exibiram como característica comum um comportamento linear conforme se variava a tensão aplicada de

-10 até 10 Volts, característico de um contato ôhmico paralelo atribuído ao contato de interface formado de Ouro-Condutor-Ouro [104]. No qual podemos descrever seu comportamento linear utilizando a equação do tipo $y=ax+b$, e junto com as equações da primeira e segunda lei de Ohm pode ser estimado a condutividade elétrica de cada material depositado [91,102,103].

$$V = RI$$

$$R = \frac{\delta L}{A}$$

sendo $(L/A) = K$ para a geometria do IDE utilizado

Na equação acima o valor relacionado a geometria de comprimento e área pode ser apresentado como simplificação a letra “K”, que consideramos nossa constante de cela obtida por meio da geometria do interdigitado e sua interface de contato com o material por cima depositado. O valor estimado para tal constante $k = 5,1 \text{ m}^{-1}$ [102].

A seguir (**Tabela 6**) temos os valores de proporções entre os filmes fabricados e seus respectivos valores de Condutividade e Resistência elétrica obtidos pela relação linear, os valores calculados utilizaram das relações e constante de cela acima e das leis de Ohm [91,102].

Tabela 7-Tabela com proporções e valores de Condutividade e Resistência Elétrica dos filmes sobre o Interdigitado.

Material	Proporção [mmol]	Técnica de Deposição	Condutividade [S/m]	Resistência [Ω]
P3HT	Puro 0:1	LS	$1,4 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^9$
	Misto 1:1	LS	$1,01 \times 10^{-10}$	$5,02 \times 10^{10}$
	Puro 2mg/ml	Drop-Casting	$1,1 \times 10^{-10}$	$4,71 \times 10^{10}$
	Puro 2mg/ml	Fibra Decorada	$1,03 \times 10^{-10}$	$4,9 \times 10^9$
P3OT	Puro 0:1	LS	$5,1 \times 10^{-10}$	$1,01 \times 10^{10}$
	Misto 1:1	LS	3×10^{-10}	$1,7 \times 10^{10}$
	Puro 2mg/ml	Drop-Casting	$1,2 \times 10^{-10}$	$4,32 \times 10^{10}$
	Puro 2mg/ml	Fibra Decorada	$8,2 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{10}$
NTC	Puro 0:1	LS	0,13	38,4
	Misto 1:1	LS	0,1	47,6
	Puro 2mg/ml	Drop-Casting	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^4$
	Puro 2mg/ml	Fibra Decorada	3×10^{-4}	$30,1 \times 10^3$

Os materiais poliméricos (**Figuras 65 a) e b)**) apresentaram valores de condutividade elétrica da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} S/m, com melhora nessa condução de elétrons quando o material era exposto aos gases (etapa que será discutida no próximo tópico) [91].

A princípio podemos destacar que apesar da diminuição de aglomerados nas medidas ópticas e morfológicas, as medidas elétricas aqui obtidas dos filmes a partir das soluções puras, isso para P3HT, P3OT e NTC puros quando comparados com suas versões mistas com ácido esteárico apresentaram em todos um maior valor de condutividade elétrica, conseqüentemente uma menor resistência elétrica [84].

Quanto a comparação com o *DropCasting*, com sua solução e camadas de filmes espessas dos materiais, estes apresentaram valores próximos da técnica LS, porém não superaram a qualidade de condutividade elétrica do método LS tanto Puros quando aos mistos; fato que reforça a qualidade do ordenamento proporcionado pela técnica de Langmuir no ordenamento de filmes finos [91].

Podemos analisar também que a espessura das amostras *DropCasting* sobre os filmes de Langmuir não exerceu influência suficiente para aumentar a condutividade elétrica, corroborando que o mínimo necessário para um filme condutor não está totalmente relacionado a espessura ou concentração do material condutor depositado, e sim principalmente relacionado a sua organização e os materiais utilizados no processamento [84].

Em relação às Fibras decoradas, é relevante destacar que a manta de PVDF decorada com a técnica *DropCasting* apresentou valores de condutividade elétrica mais baixos em comparação com outras técnicas de processamento empregadas para cada material. Embora estejam próximos ou na mesma ordem de grandeza, a deposição do PVDF (isolante elétrico) sobre o IDE de ouro diminuiu a mobilidade das cargas presentes nos materiais condutores.

No entanto, o uso dessa técnica ainda é válido devido à grande área de contato formada, facilitando a interação com o ar e conseqüentemente sua capacidade de detectar o gás. Além disso, é importante destacar a resposta positiva das medidas de corrente por tensão, indicando uma formação de estruturas distintas das outras, viabilizando uma possível resposta ou padrão responsivo para cada vapor detectado.

6.4.2 - Medidas de Corrente por tempo (I vs t) como sensores de Gás

Depois de realizado a caracterização elétrica de condutividade e resistência elétrica dos materiais do tópico anterior, foram realizadas medidas de corrente pelo tempo de exposição de gás (I vs t) dos materiais depositados sobre o IDE, eles puros e mistos, processados por *Langmuir Schaefer* e *DropCasting* com finalidade de avaliar seu potencial como camada ativa de sensor orgânico de gás. Pode-se observar nas (**Figuras 66, 67 e 68**) os resultados dos diversos dispositivos submetidos as medidas (I vs t) na presença do fluxo de gás. De início estabilizados

sob vapor de Nitrogênio e posteriormente ao fluxo de gás para exibir uma possível reposta elétrica padronizada ou não sob tensão constante de 5V.

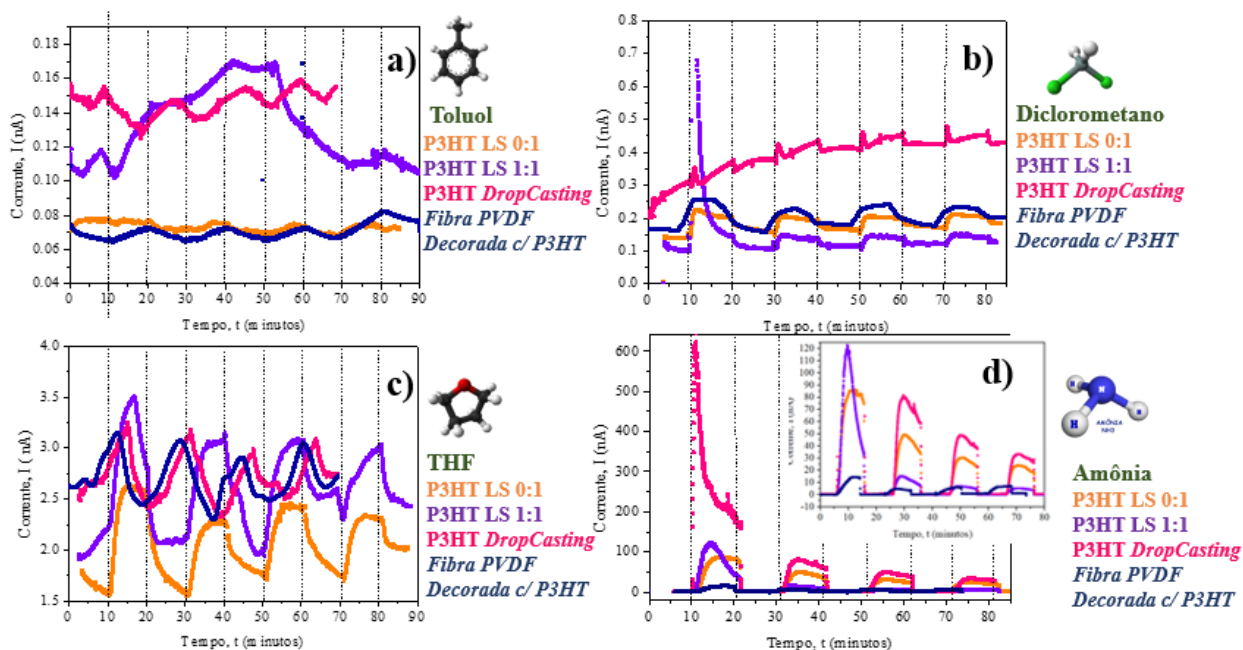


Figura 66-Medidas de Gás P3HT Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.

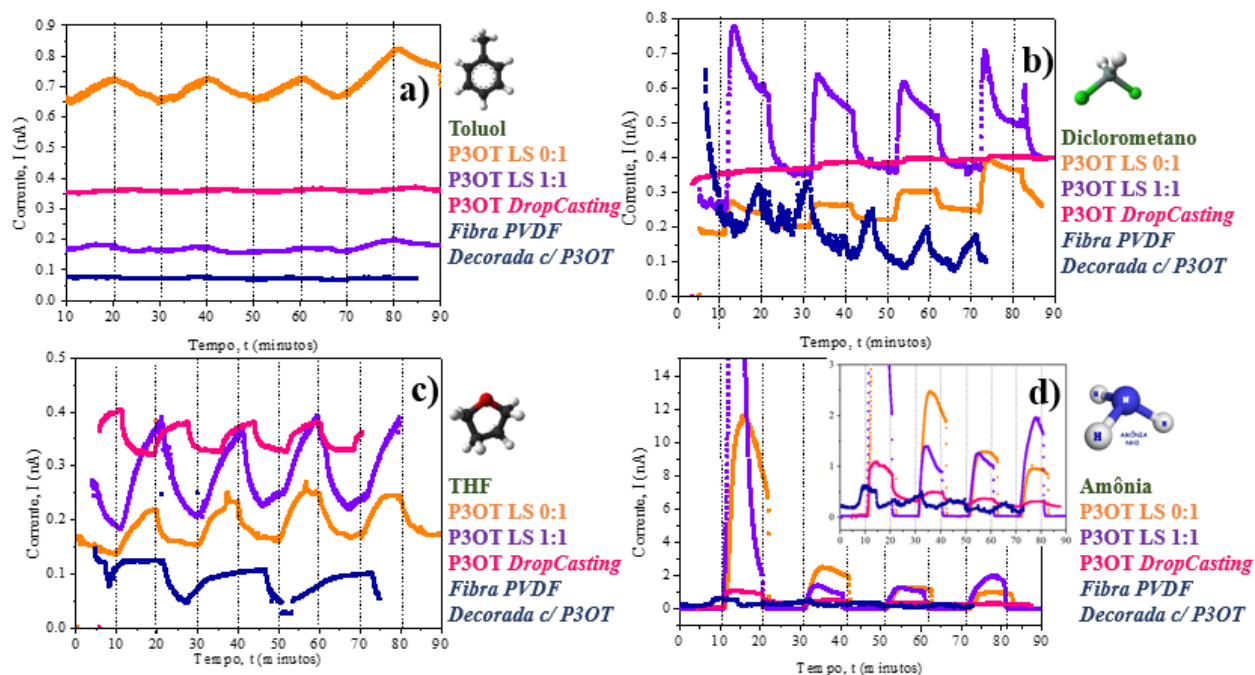


Figura 67-Medidas de Gás P3OT Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.

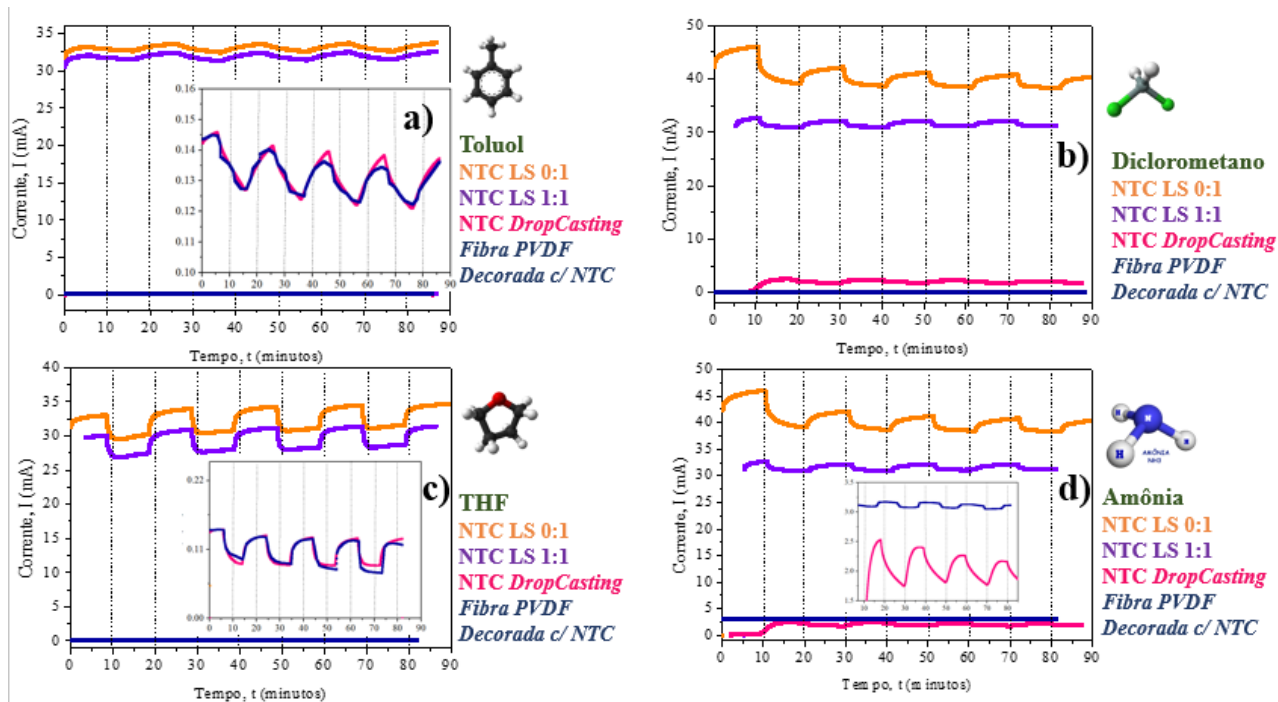


Figura 68-Medidas de Gás NTC Puro e Misto nas técnicas realizadas, sob a presença dos gases: a) Toluol, b) Diclorometano, c) THF e d) Amônia.

Pode-se destacar a princípio que as respostas obtidas pelos sensores na presença de gás Amônia exibiram um comportamento bem padronizado, tanto de reposta inicial quanto padrão após os ciclos realizados, isso para ambos os filmes e técnicas utilizadas para essa detecção. Fato que pode ser atribuído devido à forte interação de oxidação HNO_3 ou redução do gás amônia com a superfície orgânica dos materiais utilizados [105–107].

Devemos destacar que o Amônia (NH_4) ao ser arrastado sobre as amostras chegam na forma de vapor de amônia (NH_3) que é um gás altamente reativo e polar que contém um átomo de nitrogênio e três átomos de hidrogênio. Essas características permitem que a amônia interaja facilmente com a superfície dos sensores, resultando em uma resposta mais forte em comparação com os outros gases. Além disso, a amônia tem um alto número de elétrons desemparelhados em sua estrutura molecular, o que pode levar a uma forte interação com a

superfície dos sensores que são constituídos aqui de muitos carbonos em sua estrutura [107–110].

A saturação com os vapores Diclorometano (DCM) e Tetrahidrofurano (THF) também apresentaram um padrão visível nas respostas dos gráfico, porém não com a mesma padronização tanto de resposta elétrica quando se compara com a técnica *DropCasting* ou das Fibras de PVDF decoradas apresentada no qual exibiram pequena variação de corrente/sinal elétrico, porém ainda são satisfatórios ao se analisar o padrão das medidas [8].

Para uma melhor visualização das respostas *DropCasting* nas (**Figuras 66, 67 e 68**), foi feito um “*zoom insert*” dentro de cada gráfico, no qual pode-se perceber a capacidade de reposta dos gases e a técnica, porém com intensidade de corrente elétrica abaixo em comparação a dos filmes LS. Podemos atribuir este efeito a provável organização molecular superior da técnica LS sobre *DropCasting* ou até mesmo Fibras de PVDF decoradas, facilitando a troca das cargas. Outro fator observado na morfologia pode ser a interação superficial da área de contato do filmes interagindo com o gás [93].

Com relação aos filmes de P3HT, as repostas elétricas apresentaram diversos comportamentos e variaram de acordo com cada gás utilizado. Aqui podemos ver que os filmes LS misto 1:1 se destacaram no primeiro pico de resposta elétrica na presença dos gases além de exibirem um padrão de resposta [106,111,112]. Neste material a influência da organização do ácido esteárico e o seu melhor espalhamento favoreceu a interação do sensor com os gases aplicados, despontando num primeiro momento ou ciclo inicial ao interagir com o gás quando comparado com o sensor em sua forma pura, porém após o primeiro contato ou inchamento das cadeias ocorre um maior contato com o ácido isolante, acarretando uma diminuição mais abrupta após o próprio gás ativar as propriedades isolantes da nossa molécula anfifílica ideal [23,99].

Para o P3OT pode-se observar algo bem similar ao P3HT, no qual o sensor de filmes misto se sobressaiu aos puros, indicando que o ácido esteárico também favoreceu a fabricação de sensores pela técnica LS desse polímero orgânico.

No caso dos sensores feitos à base de NTC LS e puros, apresentaram como resposta valores de corrente elétrica superiores às outras técnicas ou proporções; fato que podemos atribuir à fácil interação da superfície de contato dos diversos cilindros de nanotubos de carbono e os gases ali utilizados saturando cada amostra.

Com relação às estruturas de nanotubos de carbono, que são materiais altamente sensíveis a pequenas mudanças em contato com vapores durante a adsorção de moléculas gasosas. Além da porosidade dos tubos, os pequenos defeitos presentes nesses materiais aumentam ainda mais sua sensibilidade como sensor. A simples adsorção superficial de moléculas gasosas já é capaz de alterar suas propriedades elétricas, gerando um sinal mensurável significativamente maior do que outros sensores fabricados. É possível observar um padrão responsivo mais definido para cada interação com diferentes gases, tornando essas estruturas de nanotubos de carbono altamente eficazes como sensores de gás [111].

Em geral, o gás Toluol não apresentou uma resposta padronizada ou clara nos sensores. Isso ocorre porque o Toluol é um dos solventes com menor poder de solubilidade em relação aos materiais apresentados e comparados neste estudo, o que significa que ele interage com menos ou exerce pouco efeito sobre as estruturas sensoriais montadas [9,112]. O Toluol é um composto químico relativamente apolar e não tem muita afinidade por materiais poliméricos orgânicos ou condutores em geral. Os sensores baseados na eletrônica orgânica são normalmente usados para detectar compostos voláteis polares. No entanto, mesmo quando processados da maneira apresentada neste estudo, conseguimos uma interação mínima entre nosso sensor e o vapor de Toluol [23,99].

Os resultados deste estudo indicaram que todas as unidades de sensores utilizadas apresentaram uma resposta elétrica positiva à exposição gasosa. Isso sugere que as cadeias poliméricas ou nanotubos de carbono sofreram uma provável aproximação ou inchamento, o que facilitou a sua condução elétrica durante a troca de cargas entre o sensor e o gás. Embora o efeito tenha sido reduzido em parte após o ciclo de Nitrogênio/Gás, os filmes ainda apresentaram um sinal padrão satisfatório como sensor e suportaram ciclos alternados, permitindo a reutilização das amostras testadas neste estudo [23,99].

A resposta elétrica positiva observada tanto para polímeros quanto para nanotubos de carbono como sensores ocorre quando o gás é adsorvido pela superfície do material, aumentando sua condutividade elétrica devido ao desequilíbrio gerado. Dessa forma, o polímero ou nanotubo de carbono acaba por doar elétrons e aumenta sua condutividade elétrica [23,99].

Para uma melhor comparação entre os valores de resposta elétrica, gases, técnicas e sensores, foi realizada uma análise estatística PCA dos gráficos de corrente por tempo (I vs t), a fim de melhor compreender os resultados observados neste estudo.

Mecanismos de Detecção e Resposta dos Gases

Em dispositivos sensores de gás, alguns processos ou mecanismos podem surgir e influenciar em detecção de varrições elétricas durante a interações. Estas interações do vapor utilizado, é geralmente causada devido à capacidade de certos gases básicos, como amônia, ou outros de reagir com substâncias alcalinas presentes no sensor. Essa reação química leva a mudanças nas propriedades do material sensor, resultando em uma resposta mensurável eletricamente [107,112].

O funcionamento de Sensores de gás pode ocorrer de diversas formas, seja com monitoramento utilizando princípios e aparatos físicos, ou princípios eletroquímicos de detecção de ácido/base, ou até por fatores de polaridade, porém em menor intensidade. A interação entre o vapor e a substância leva à formação de produtos reativos ou a uma modificação na concentração de cargas liberadas, resultando em um sinal elétrico ou óptico mensurável [106,111].

A sensibilidade e seletividade desses sensores podem ser ajustadas variando-se a natureza do material sensor por meio de revestimentos seletivos ou modificação da superfície de contato. Esses revestimentos podem melhorar a resposta do sensor para um determinado, aumentando a especificidade e reduzindo interferências de outros gases presentes no ambiente [112].

Claro que a basicidade de um vapor utilizado no sensor é apenas um dos mecanismos de detecção utilizados em sensores de gás, e existem outros princípios de detecção, como o uso de sensores eletroquímicos, sensores baseados em variação de resistência, entre outros, que podem ser explorados dependendo da aplicação específica [112].

Quando comparamos e observamos as respostas com relação a Amônia com o Toluol, diclorometano (DCM) e Tetrahidrofurano (THF), podemos ver uma em relação ao seu caráter básico na forma de gases sobre sensores, sendo relevante levar em consideração as constantes de basicidade e as propriedades químicas desses compostos[106].

A amônia é uma base forte com uma constante de basicidade ($pK_a = 9,24$) e possui uma alta capacidade de doar elétrons para outras substâncias.

Com o Toluol, Diclorometano e THF. O valor de basicidade é muito reduzido, e com isso tem uma capacidade limitada de doar elétrons em comparação com a amônia. Em termos de caráter básico, a amônia é considerada uma base forte, enquanto o Toluol, o Diclorometano e o THF possuem basicidade relativamente baixa. Essas diferenças nas propriedades básicas

podem afetar a interação desses compostos com os sensores, pois a amônia tende a ser mais reativa e interagir mais fortemente com os materiais sensoriais em comparação com os outros compostos mencionados [107,112,113].

6.5 - Análise de Componentes Principais (PCA)

Buscando uma melhor compreensão das medidas de corrente por tempo (I vs t) coletadas durante o fluxo de gases e comparar as diferentes variações nos métodos, proporções, materiais e gases em cada unidade sensorial, utilizou-se o método de Análise de Componentes Principais (PCA). As imagens (**Figuras 69, 70, 71, 72, 73 e 74**) apresentadas ilustrarão uma análise mais simplificada sobre a capacidade de cada unidade sensorial produzida e testada [114,115].

Visando isolar e agrupar a identificação de cada gás (Toluol, Tetrahydrofurano (THF), Diclorometano (DCM) e Amônia) e as técnicas utilizadas, as seguintes combinações de sensores foram avaliadas:

1. LS (Langmuir Schaefer)
2. DropCasting
3. Fibras de PVDF Decoradas
4. Apenas P3HT na composição
5. Apenas P3OT na composição
6. Apenas NTC na composição.

Durante a análise de componentes principais realizada, foi possível agrupar e diferenciar cada unidade sensorial, mesmo considerando suas possíveis variações em termos de

organização, condutividade elétrica, forma estrutural e mecânica dos materiais e técnicas de processamento utilizadas. Os grupos obtidos apresentaram distinções bem definidas, especialmente entre os grupos que continham os gases orgânicos Diclorometano (DCM), THF e Toluol, devido às suas propriedades químicas semelhantes, e com uma clara separação em relação às unidades sensoriais o gás Amônia.

6.5.1 Análise PCA dos matérias Condutores P3HT, P3OT e NTC

Os sensores fabricados com as técnicas Langmuir Schaefer (LS), DropCasting e Fibras Decoradas demonstraram a capacidade de agrupar vapores conforme as características das respostas elétricas fornecidas por cada um. É possível observar as regiões de agrupamento melhor distribuídas com as cores gráficas da **Figuras 69, 70 e 71**. O sensor fabricado por LS (**Figura 69**) se destaca ao separar bem cada grupo de vapor detectado, com pontos nos grupos bem próximos entre si, principalmente para Toluol e THF. O grupo DCM também fica próximo dos agrupamentos destes vapores orgânicos.

Ao analisar o grupo de detecção de amônia na região de cor azul, podemos observar uma clara distinção entre vapores orgânicos e não orgânicos (representados pelas regiões amarela, verde e vermelha). Nas outras técnicas, também é possível identificar esse agrupamento, mas de forma menos simétrica, como visto nas **Figuras 70 e 71**, onde alguns pontos estão muito próximos das regiões vizinhas, quase se sobrepondo.

Essas observações podem ser entendidas como um reflexo das medidas elétricas (I vs V) e (I vs t)), assim como das caracterizações ópticas e morfológicas apresentadas anteriormente. Essas diferenças podem ser atribuídas às particularidades de cada método, como a organização dos filmes finos, a estrutura das fibras e sua área de contato, ou mesmo a

superfície mais rugosa de cada sensor. Esses fatores desempenham um papel crucial na fabricação do dispositivo sensor final, contribuindo para sua maior eficiência na detecção.

Além dos gráficos apresentados, também é possível analisar os dados de forma mais quantitativa através dos valores de Coeficiente de Silhueta e Variância. Conforme os dados apresentados na Tabela 7, pode-se observar que a técnica de Langmuir Schaefer apresentou um valor de Coeficiente de Silhueta muito próximo de 1, o que sugere que essa técnica pôde identificar com precisão cada gás. Esse resultado pode ser atribuído à organização nanoestruturada proporcionada pela técnica, bem como ao controle de deposição na produção dos filmes finos, favorecendo a interação do gás com o material sensor[116,117].

Os sensores de Fibras Decoradas também apresentaram bom desempenho, com um Coeficiente de Silhueta de 0,961, seguido pelo método DropCasting convencional, com um Coeficiente de Silhueta de 0,396. Esses resultados sugerem que as fibras decoradas conseguem unir as características entre a rede fina de fibras e o material sensor, gerando uma vasta área de contato que favorece a interação do gás com o sensor, em comparação com o DropCasting convencional [118].

Os valores de Variância obtidos para todos os métodos apresentados na tabela foram altos, entre 0,927 e 0,971, indicando a confiabilidade dos dados agrupados. Esses resultados sugerem que todos os métodos conseguiram identificar e diferenciar com precisão cada gás, e que os dados obtidos apresentam confiabilidade e consistência [72].

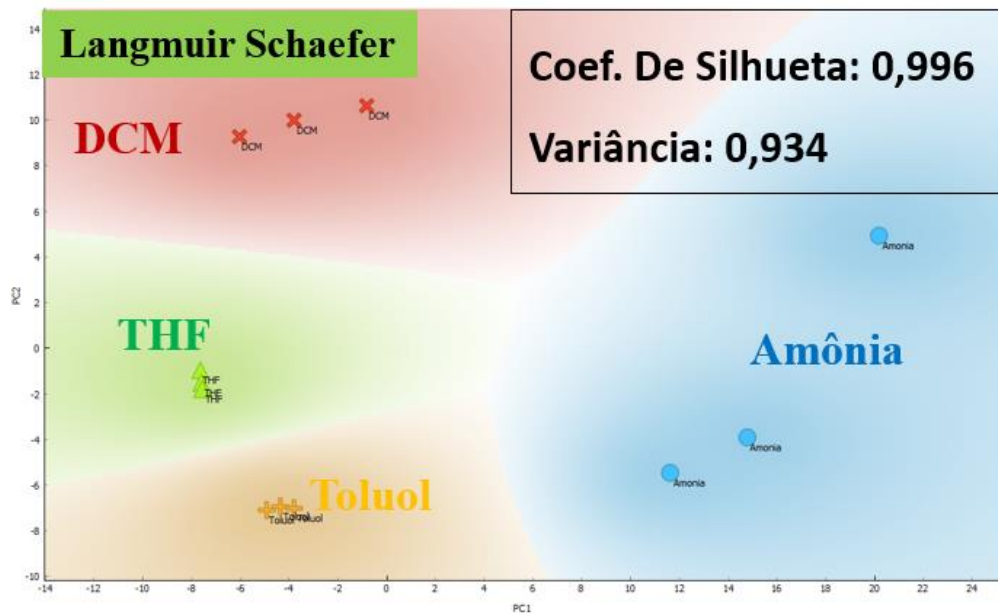


Figura 69-Diagrama de análise PCA para os filmes Langmuir Schaefer.

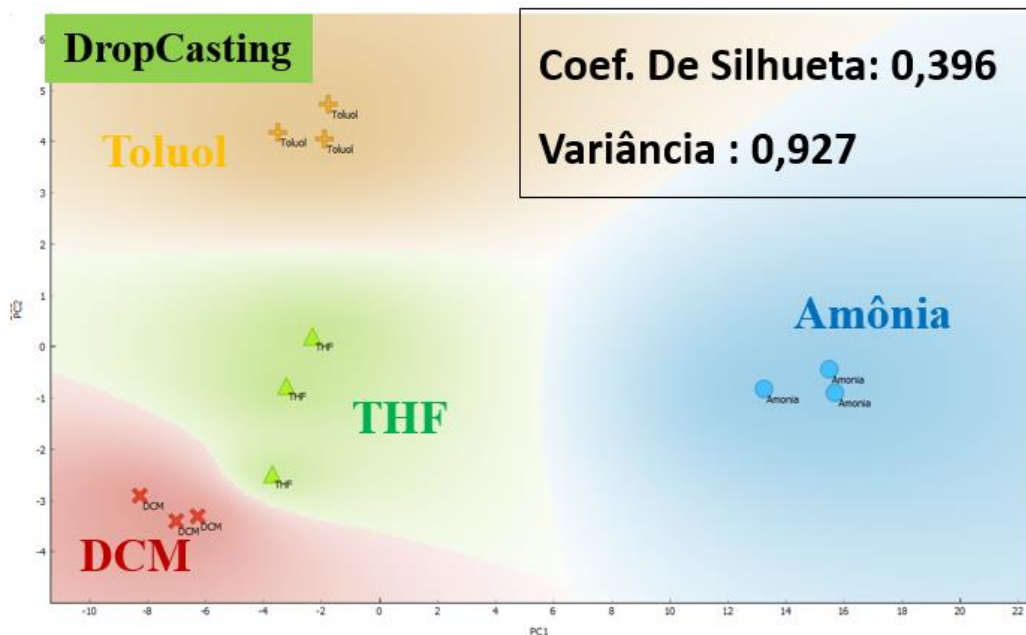


Figura 70-Diagrama de análise PCA para os filmes *DropCasting*.

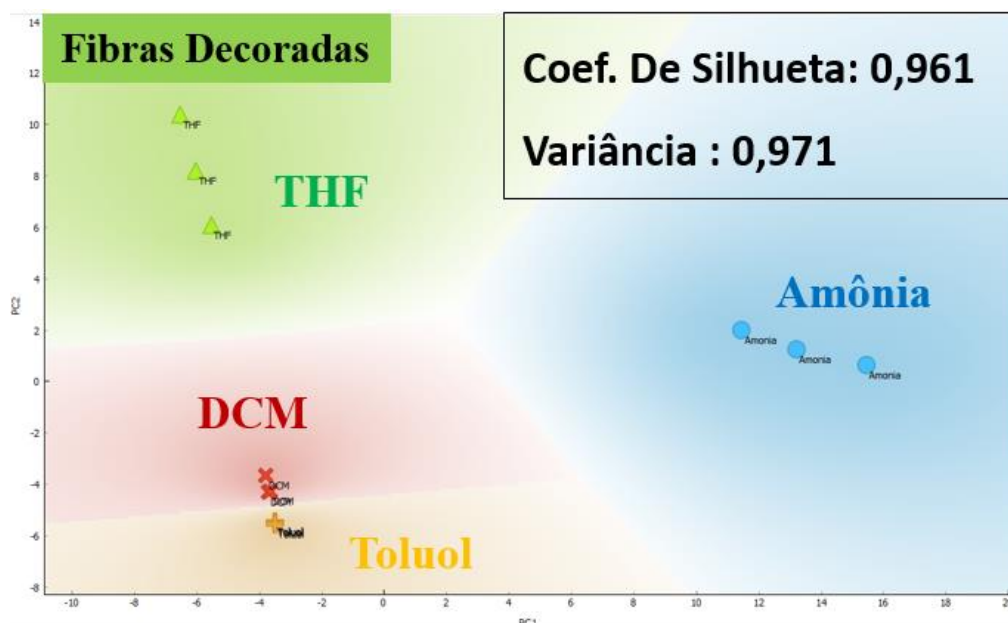


Figura 71-Diagrama de análise PCA para as fibras de PVDF decoradas.

6.5.2 Análise PCA dos materiais Condutores P3HT, P3OT e NTC

A comparação dos agrupamentos contendo os materiais P3HT, P3OT e NTC (**Figuras 72, 73 e 74**) revelou um bom desempenho na detecção dos vapores, apesar de ambos os polímeros pertencerem à mesma família de polímeros conjugados com anel aromático, eles se diferem em termos do comprimento do alquil (cadeia de hidrocarboneto) ligado ao anel aromático. O P3OT tem uma cadeia alquil de oito carbonos, enquanto o P3HT tem uma cadeia alquil de seis carbonos [116,117].

A presença de dois carbonos a mais no P3OT pode ter uma influência significativa no desempenho como sensor de gás durante a técnica de processamento. A sensibilidade de um sensor de gás depende da interação entre o gás e o material do sensor, assim como da natureza do material do sensor e da geometria do dispositivo. A presença de mais dois carbonos no P3OT pode levar a uma maior absorção de gás e uma melhor transferência de carga [119,120], o que contribui para a maior sensibilidade do sensor e influencia significativamente seu desempenho

e uma possível seletividade [116,117]. Para polímeros conjugados foi observado a presença de uma cadeia lateral, que influencia significativamente na interação de vapores, favorecendo maiores cadeias carbônicas a uma maior absorção de gás [120].

No entanto, é importante ressaltar que as propriedades dos polímeros e sua interação com o gás dependem de mais fatores, como a natureza química do gás e as condições experimentais. Além disso, é interessante observar que a sensibilidade do sensor também pode depender da geometria do dispositivo e sua forma de processamento.

Com relação aos sensores fabricados a base de NTC (**Figura 74**), eles apresentaram um excelente agrupamento com valores de Coef. De Silhueta e Variância próximos de 1. Esse destaque pode estar relacionado à alta estabilidade elétrica do NTC como material à base de carbono puro, no qual sua condutividade elétrica e suas caracterizações morfológicas exibiram um comportamento estável durante todo o processo de estudo para sensores. O fato do NTC representar o melhor diagrama de agrupamento dos sensores reforça a importância do tamanho da cadeia carbônica neste processo, assim como foi comparado com o P3HT (n = 6 carbonos) e o P3OT (n = 8 carbonos), que exibiu ligeira vantagem nos grupos de PCA melhores definidos [116,117].

Essas diferenças de dois carbonos podem ser visualizadas também quando observamos as próprias medidas de BAM, no qual a organização do P3OT se mostra diferente na Cuba de Langmuir enquanto está sendo organizado ainda em subfase aquosa, evidenciando essa influência dos carbonos extras dos polímeros regioirregulares. Dessa forma, a comparação dos agrupamentos contendo os materiais P3HT, P3OT e NTC mostrou a importância do tamanho da cadeia carbônica e da estabilidade elétrica do material do sensor na detecção dos vapores [116,117,119,120].

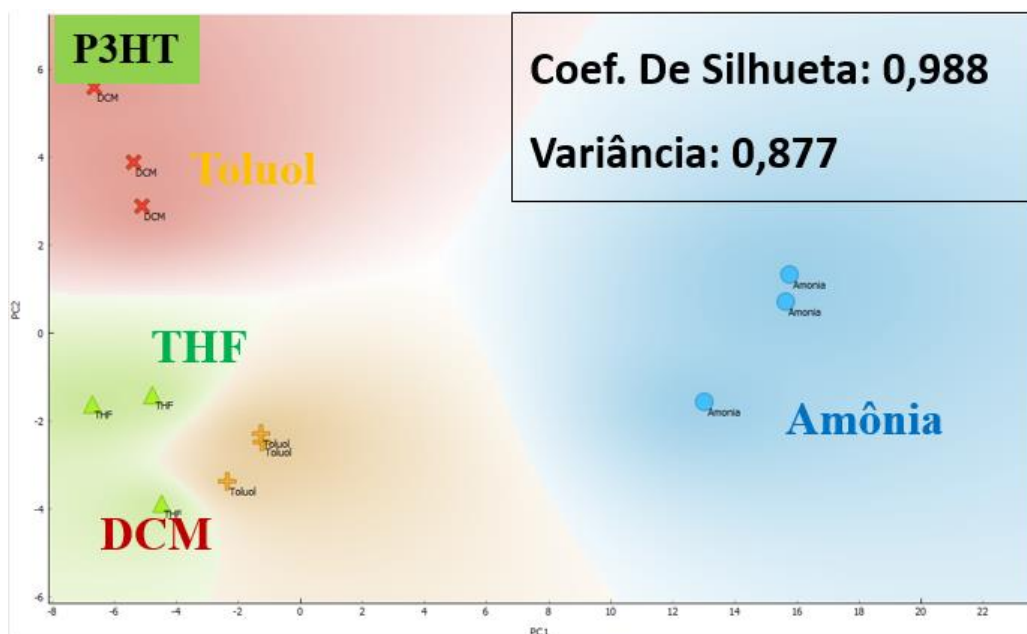


Figura 72-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com P3HT regioirregulares.

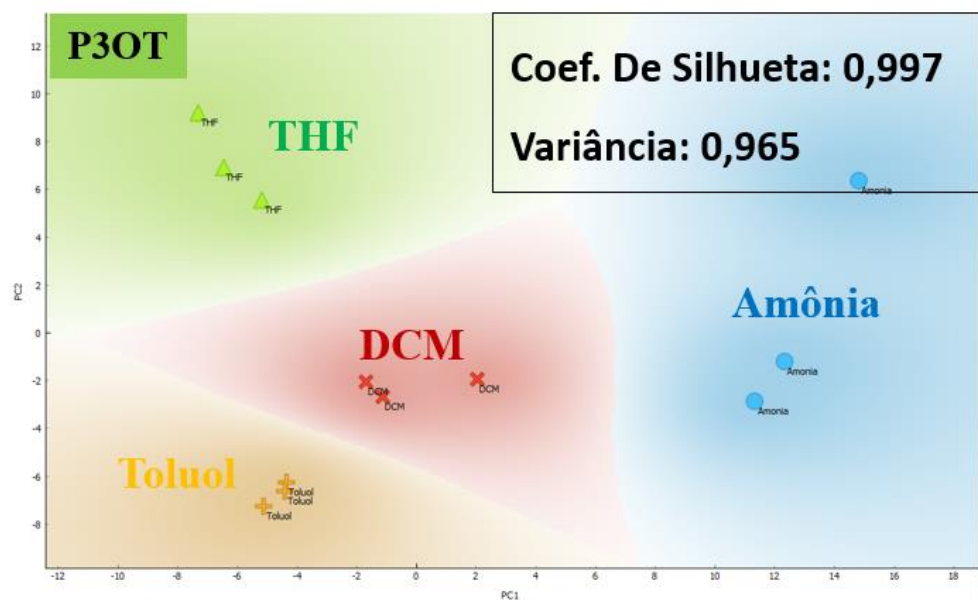


Figura 73-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com P3OT regioirregulares.

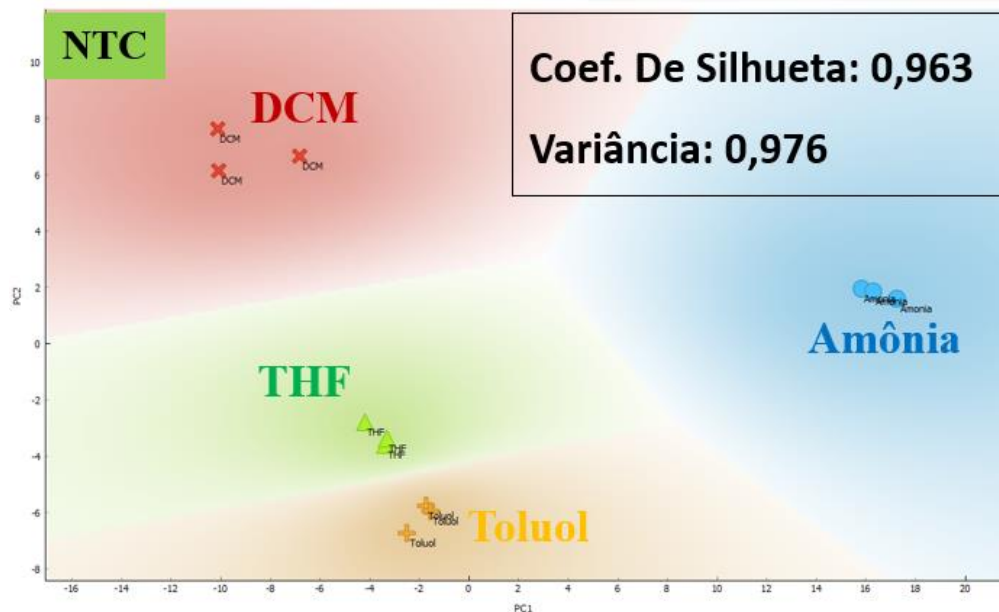


Figura 74-Diagrama de análise PCA para os sensores fabricados com Nanotubos de Carbono (NTC).

Mediante uma análise quantitativa, que pode ser obtida a partir do Coeficiente de Silhueta e da Variância de cada diagrama. O Coeficiente de Silhueta é a medida que varia de -1 a 1, indicando o quão bem os pontos estão agrupados. Um valor próximo de 0 indica que os pontos estão próximos da divisão entre dois grupos de gases detectados pelos sensores, ou seja, quase se misturando a outra resposta elétrica a ponto de ser confundido com outro gás que não seja ele. Já a Variância indica a quantidade de variabilidade nos dados que pode ser explicada pelas componentes principais [72,118].

Em relação aos materiais utilizados (P3HT, P3OT e NTC), os valores do Coeficiente de Silhueta variaram de 0,963 a 0,997, indicando que a PCA foi capaz de encontrar algumas diferenças significativas entre os vapores de amônia, THF, Diclorometano (DCM) e Toluol, e que a redução de dimensionalidade realizada pela PCA é representativa para os três materiais. Isso nos mostra de maneira quantitativa o quanto cada material se destacou em agrupamentos e a validação e confiabilidade desses agrupamentos. Os sensores baseados em P3HT, P3OT e NTC, respectivamente nesta ordem de maneira crescente, foram eficazes para este tipo de aplicação, ou seja, detecção e seletividade dos gases aplicados [72,109,118].

Com relação aos valores de Variância dos materiais, eles variaram entre 0,877 e 0,976, o que indica que a PCA dos sensores de P3HT, P3OT e NTC foi capaz de explicar uma quantidade significativa de variabilidade nos dados. Isso sugere que os três materiais possuem diferenças de valor médio, provavelmente devido à natureza atribuída de cada material, devido a características físico-químicas que alteram sua estabilidade, resposta elétrica ou tamanho de cadeia da estrutura. Apesar do NTC se destacar em relação aos valores quantitativos, todos os três materiais apresentaram uma variância que permite uma confiabilidade em sua utilização como sensores de gases [72,108,118].

Tabela 8- Valores de Coeficiente de Silhueta e Variância das amostras analisadas para combinações PCA.

	Amostras na Análise PCA	Coef. Silhueta	Variância
Técnicas	LS	0,996	0,934
	DropCasting	0,396	0,927
	Fibras Decoradas	0,961	0,971
Materiais	P3HT	0,988	0,877
	P3OT	0,997	0,965
	NTC	0,963	0,976

Diante das discussões realizada tanto em cima das análises a resoste dos PCAs de técnicas e dos materiais utilizados, é válido ressaltar que a escolha do sensor depende de uma série de parâmetros, que não se resumem apenas à condutividade elétrica, pois o objetivo do sensor pode ser detectar um gás específico ou um grupo de gases próximos que provoquem um tipo similar de malefício quando inalado ou adsorção similar no caso do sensor. A metodologia de análise de componentes principais foi apresentada de forma gráfica para facilitar a comparação entre as várias unidades sensoriais criadas e suas diferenças. Mesmo com as

diferenças, o método de agrupamento por componente principal se mostrou satisfatório ao exibir os resultados aqui observados [72,118,121].

É relevante salientar que essa técnica (PCA) depende da qualidade dos dados coletados e do sistema sensorial todo que foi utilizado. Além disso, é possível que outros fatores externos como variações de temperatura ou até umidade afetem a capacidade dos sensores de detectar gases específicos. Por esse motivo, todas as médias foram realizadas em ambiente de controlado de temperatura constante de 23°C, e umidade restrita ao valor presente dentro de cada frasco igual para todas as amostras, seja na forma de filmes ou fibras aqui apresentadas.

6.6 – Trabalhos Publicados e Participação em Eventos

Participação em Eventos Científicos

- Participação e Apresentação de Trabalho no Workshop do Instituto nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2023
- **Premiação Melhor Trabalho na Categoria Pós-Graduação** apresentado no Workshop do Instituto nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2022 - Nanotubos de carbono na forma de filmes finos como sensor de gás.
- Participação e Apresentação de Trabalho no Workshop do Instituto nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2022
- Participação e Apresentação de Trabalho no Workshop do Instituto nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2021

- Participação e Apresentação de Trabalho no SBP*Mat* Brasil – MRS 2022
- Participação e Apresentação de Trabalho no SBP*Mat* Brasil – MRS 2021
- Participação e Apresentação de Trabalho no I Workshop Paranaense sobre Nanomateriais e Materiais Funcionais, 2018, Londrina.

Artigos completos publicados em periódicos

- Sensors and Actuators Reports; Using Langmuir-Schaefer deposition technique to improve the gas sensing performance of regiorandom polythiophene films; Vinícius Jessé Rodrigues de Oliveira a, Marcelo Soares Borro a, Laura Rubim do Monte Jesus a, Maria Luisa Braunger a,b, Clarissa de Almeida Olivati
- Molecular Organization of Functionalized Carbon Nanotube at the Water-Air Interface and in Solid Thin Film. MATERIALS RESEARCH. Fator de Impacto (2020 JCR): 1,5240, v.24, p.e20210456, 2021. Oliveira, Vinicius Jessé Rodrigues de; SILVA, EDILENE ASSUNÇÃO DA; OLIVATI, CLARISSA DE ALMEIDA
- Electrical characterization of the Macusanite volcanic glass and influence of nuclear fission tracks on electrical conductivity. RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY.

- Fator de Impacto (2020 JCR): 2,8580, v.176, p.108988, 2020. DE OLIVEIRA, VINICIUS JESSÉ RODRIGUES; PEREIRA, LUIZ AUGUSTO STUANI; DA SILVA, EDILENE ASSUNÇÃO; SÁENZ, CARLOS ALBERTO TELLO; DE ALMEIDA OLIVATI, CLARISSA
- Gas sensor for ammonia detection based on poly (vinyl alcohol) and polyaniline electrospun. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. Fator de Impacto (2020 JCR): 3,1250, v.136, p.47288, 2019; BITTENCOURT, JÉSSYKA CAROLINA; DE SANTANA GOIS, BRUNO HENRIQUE; RODRIGUES DE OLIVEIRA, VINICIUS JESSÉ; DA SILVA AGOSTINI, DEUBER LINCON; DE ALMEIDA OLIVATI, CLARISSA
 - Fabricação e caracterização de filmes finos de OC8OC8-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade. Journal of Experimental Techniques and Instrumentation, v.1, p.27 - 40, 2018. OLIVEIRA, V. J. R.; SILVA, E. A.; OLIVATI, C. A.
 - Langmuir and Langmuir-Blodgett films of Low-bandgap Polymers. POLYMER INTERNATIONAL. Fator de Impacto (2020 JCR): 2,9900, v.77, p.15260935, 2018. BRAUNGER, MARIA LUISA; ASSUNÇÃO DA SILVA, EDILENE; AWADA, HUSSEIN; RODRIGUES DE OLIVEIRA, VINÍCIUS JESSÉ; SANTOS SILVA, HUGO; BÉGUÉ, DIDIER; HIORNS, ROGER C.; LARTIGAU-DAGRON, CHRISTINE; OLIVATI, CLARISSA DE ALMEIDA
 - Langmuir-Schaefer films of regioregular polythiophene derivatives as VOCs sensors. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. Fator de Impacto (2020 JCR): 4,0940, v.17, p.S02540584183056, 2018. OLIVEIRA, VINICIUS.J.R.; CITOLINO, L.V.L.; CAMACHO, S.A.; ALESSIO, P.; OLIVATI, C.A.

- Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the air-water interface and in solid films. JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. Fator de Impacto (2020 JCR): 6,1650, v.268, p.114 - 121, 2018. RODRIGUES DE OLIVEIRA, VINICIUS JESSÉ; ASSUNÇÃO DA SILVA, EDILENE; BRAUNGER, MARIA LUISA; AWADA, HUSSEIN; DE SANTANA, HENRIQUE; HIORNS, ROGER C.; LARTIGAU-DAGRON, CHRISTINE; DE ALMEIDA OLIVATI, CLARISSA

Capítulo de livro publicado

- FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS E NANOFIBRAS DE DERIVADOS DO POLITIOFENO In: Ciências Exatas e da Terra: Exploração e Qualificação de Diferentes Tecnologias 2.2 ed.: Atena Editora, 2020, p. 184-193.

7 - Conclusões

Com relação ao desenvolvimento do trabalho, podemos concluir que os filmes finos de Langmuir foram fabricados de forma utilizando a Cuba de Langmuir em subfase aquosa, tanto em sua forma pura como mista dos materiais utilizados (Polímero regioirregulares e nanotubos de Carbono Funcionalizados). Os filmes puderam ter espessura controlada e, ao mesmo tempo apresentaram reprodutibilidade, como evidenciado pela técnica de espectroscopia UV-Vis. Esse controle é um fator relevante a respeito da otimização e desempenho dos materiais na forma de filmes finos organizados e nanoestruturados.

Em comparação com filmes produzidos por DropCasting e Fibras de PVDF decoradas, os filmes de Langmuir apresentaram maior condutividade elétrica e resposta de corrente elétrica superior e mais padronizado no que se refere ao analisar as amostras sensoriais com a atmosfera saturada dos vapores.

Os filmes DropCasting, apesar de sua fácil metodologia e geração de filmes mais espessos, se mostraram uma boa alternativa econômica em relação a equipamentos e praticidade. Eles podem ser reproduzidos com o controle do volume espalhado e concentração sobre os substratos sólidos, além da velocidade de evaporação devido à escolha do solvente e temperatura controlada do ambiente. Esses filmes também foram otimizados em relação à sua solução pura, ao apresentarem uma melhor organização óptica, ou seja, deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda. Quando aplicados como sensores, eles mostraram-se uma ótima alternativa em relação a métodos mais sofisticados na fabricação de dispositivos sensores, exibindo boa resposta aos vapores voláteis em intervalo de tempo imediato na resposta elétrica.

Os sensores fabricados utilizando as Fibras de PVDF decoradas com materiais condutores em solução DropCasting apresentaram condutividade um tanto quanto menor se

comparado os dropcasting puro, porém ainda assim foram eficientes na detecção de vapores sobre sua amostra sensorial e identificação de diferentes gases quando submetidos à técnica de Análise de Componentes Principais. Devemos considerar que com esta arquitetura uma corrente elétrica poderia ser menor devido a uma matriz isolante com o contato de outro do eletrodo. Esses sensores foram fabricados com o intuito de unir as propriedades de área de contato das fibras com o caráter condutor das soluções espalhadas por DropCasting para uma boa interação com os vapores voláteis e sua diferenciação para os gases e assim aconteceu, identificando o padrão dos gases em cada caso.

Para se fazer uma comparação geral dentre os dispositivos sensores foi utilizado a análise de componentes principais (PCA), que se mostrou eficaz, pois dentro dos diversos resultados seria extremamente complexo indicar uma unidade sensorial que se destaca pontualmente, sendo necessário pensar primeiramente em uma finalidade para o tipo de sensor idealizado, ou qual técnica ou material escolher para fabricar tais dispositivos.

Podemos observar que todos puderam isolar os grupos gasosos de maneira bem definida nos diagramas. No qual a amônia por não ser um vapor orgânico acabou que em todos os agrupamentos isolada no canto, mostrando que os sensores puderem diferenciar dos vapores orgânicos dos inorgânicos com características mais distintas.

Outro fato que podemos apontar nos coeficientes de agrupamentos é o fato de como a condutividade elétrica ou estabilidade das medidas como as do nanotubos de carbono refletiram nas análises de agrupamentos, onde filmes melhores características também exibiram um diagrama PCA bem definidos e valores altos de coeficiente de silhuetas e variância.

Os objetivos iniciais do trabalho em analisar as técnicas empregadas para fabricação e os materiais como camadas ativas foram atingidos, podendo-se observar a eficácia de cada mudança nas amostras, seja de processamento ou material utilizado que possa ser mais eficaz para fabricar sensores. Mediante um olhar mais geral, podemos apontar que o material que se

destacou como camada sensorial foram os nanotubos de carbono, com alta condutividade elétrica, estabilidade e boa identificação dos vapores. Seguido da técnica de Langmuir para confecção destes sensores que otimizou todos os materiais se comparados com as outras técnicas empregadas neste trabalho. Em um cenário geral ainda é importante destacar que todas as técnicas surtiram efeito positivo em detectar e isolar gases, permitindo melhoras suas propriedades na limitação de cada sensor fabricado.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Wang, W.P. Lustig, H. Wang, Sensing and capture of toxic and hazardous gases and vapors by metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* (2018) 28. doi:10.1039/C7CS00885F.
- [2] P.C. Ray, H. Yu, P.P. Fu, Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs, *J. Environ. Sci. Heal. Part.* (2009) 37–41. doi:10.1080/10590500802708267.
- [3] A. for T.S. and D.R.D. of T. and E.M. Atlanta, ADDENDUM TO THE TOXICOLOGICAL PROFILE FOR METHYLENE CHLORIDE, *Agency Toxic Subst. Dis. Regist.* (2010) 1–17.
- [4] N.J.D. of H. and S. Services, HAZARDOUS SUBSTANCE FACT SHEET : TETRAHYDROFURAN, (2004) 1–6.
- [5] J.V. Camilo, Casal morre após colocar churrasqueira dentro do quarto contra o frio em Minas. *O Tempo.*, 19 Maio 2022. (2022). <https://www.otempo.com.br/cidades/casal-morre-apos-colocar-churrasqueira-dentro-do-quarto-contr-o-frio-em-minas>.
- [6] P. Valler, Casal morre ao acender churrasqueira no quarto para se aquecer, 21-05. (2022) 2. <https://www.sbtnews.com.br/noticia/brasil/209497-casal-morre-ao-acender-churrasqueira-no-quarto-para-se-aquecer>.
- [7] D. Ayci, S.G. Stanciu, I. Çapan, M. Erdoan, B. Güner, R. Hristu, G.A. Stanciu, The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 158 (2011) 62–68. doi:10.1016/j.snb.2011.05.033.
- [8] V.C. Gonçalves, B.M. Nunes, D.T. Balogh, C.A. Olivati, Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative, *Phys. Status Solidi A.* 207 (2010) 1756–1759. doi:10.1002/pssa.200983723.
- [9] E.A. da Silva, EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE FILMES LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS DO POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSORES, 2014.
- [10] D. Zhu, D. Cui, M.C. Petty, M. Harris, Gas sensing using Langmuir-Blodgett films of a ruthenium porphyrin, *Sensors Actualors B.* 12 (1993) 111–114.
- [11] A. Tepore, A. Serra, D.P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Genga, L. Valli, Study of

- Gas Sensing Performances of Langmuir - Blodgett Films Containinig an Alkyne-Linked Conjugated-Porphyrin Dimer, *Langmuir*. 17 (2001) 8139–8144.
- [12] T. Hassenkam, N. Reitzel, Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir – Blodgett technique, *J. Mater. Chem. C*. 9 (1999) 1975–1990.
- [13] R.C. Sanfelice, D.T. Balogh, F. Lederle, J. Adams, S. Beuermann, Studies of Langmuir and Langmuir-Schaefer Films of Poly(3-Hexylthiophene) and Poly(Vinylidene Fluoride), *J. Phys. Chem. B*. 124 (2020) 7037–7045. doi:10.1021/acs.jpcc.0c02990.
- [14] E.A. da Silva, L. Caseli, C. de A. Olivati, Organization of polythiophenes at ultrathin films mixed with stearic acid investigated with polarization-modulation infrared reflection–absorption spectroscopy, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 529 (2017) 628–633. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.06.035.
- [15] X. Wang, ELECTROPLATED MICRO- AND NANOSCALE STRUCUTRES FOR EMITTERS AND SENSORS, 2014.
- [16] A.M.E. Zampetti, Electrospinning for High Performance Sensors, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14406-1.
- [17] Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, M. Matsumoto, Langmuir–Blodgett Films of Single-Wall Carbon Nanotubes: Layer-by-layer Deposition and In-plane Orientation of Tubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 7629–7634. doi:10.1143/jjap.42.7629.
- [18] C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira, L.A. Cury, G.N. Fontes, B.R.A. Neves, A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of poly(5-amino-1-naphthol) conjugated polymer, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 543–548. doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.096.
- [19] J.Z. Niu, G. Cheng, Z. Li, H. Wang, S. Lou, Z. Du, L.S. Li, Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 330 (2008) 62–66. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.07.041.
- [20] S. Riera-Galindo, A. Tamayo, M. Mas-Torrent, Role of Polymorphism and Thin-Film Morphology in Organic Semiconductors Processed by Solution Shearing, *ACS Omega*. 3 (2018) 2329–2339. doi:10.1021/acsomega.8b00043.
- [21] Y. Liu, X. Zhao, B. Cai, T. Pei, Y. Tong, Q. Tang, Y. Liu, Controllable fabrication of oriented micro/nanowire arrays of dibenzo-tetrathiafulvalene by a multiple drop-casting method, *Nanoscale*. 6 (2014) 1323–1328. doi:10.1039/c3nr05680e.

- [22] M.S. Park, A.A. Meresa, C. Kwon, F.S. Kim, Selective Wet-Etching of Polymer / Fullerene Blend Films for Surface- and Nanoscale Morphology-Controlled Organic Transistors and Sensitivity-Enhanced Gas Sensors, *Polymer (Guildf)*. (2019) 11.
- [23] V.J.R. Oliveira, L.V.L. Citolino, S.A. Camacho, P. Alessio, C.A. Olivati, Langmuir-Schaefer films of regioregular polythiophene derivatives as VOCs sensors, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 421–426. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.06.070.
- [24] A. Fioravanti, S. Morandi, A.R. Pedrazzo, P. Bracco, M. Zanetti, M. Manzoli, M. Mazzocchi, M.C. Carotta, Ultrasensitive Gas Sensors Based on Electrospun TiO₂, *Proceedings*. 1 (2017) 1–5. doi:10.3390/proceedings1040485.
- [25] A. Veerabhadraiah, S. Ramakrishna, G. Angadi, Development of polyvinyl acetate thin films by electrospinning for sensor applications, *Appl. Nanosci.* 7 (2017) 355–363. doi:10.1007/s13204-017-0576-9.
- [26] J. De Fátima, *Sensores de Gás baseados em Nanotubos de Carbono*, 2016.
- [27] I. V Zaporotskova, N.P. Boroznina, N. Parkhomenko, L. V Kozhitov, Carbon nanotubes: Sensor properties. A Review, *Mod. Electron. Mater. J.* 2 (2016) 95–105. doi:10.1016/j.moem.2017.02.002.
- [28] L.H.C. Mattoso, M. Ferreira, O.N. Oliveira Jr., Filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores, *Polímeros Ciência e Tecnol.* (1994) 23–34.
- [29] K. Kaneto, W. Takashima, Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly (3-hexylthiophene) / Al junction, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 355–361.
- [30] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly (3-hexylthiophene) / Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6154–6164. doi:10.1002/adma.200903528.(11).
- [31] S. De Tecnologia, LUIZ CARLOS MARIANO ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO DE POLIANILINA E Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre . Área de Engenharia e Ciências dos Materiais , Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciênc, 2012.
- [32] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Lett. To Nat.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [33] A. K, Processos de absorção e de emissão de estrutura eletrônica ., (2023) 18. <https://pt.khanacademy.org/science/physics/quantum-physics/atoms-and-electrons/a/bohms-model-of-hydrogen> (accessed February 3, 2023).

- [34] E. Isler, E.H. Teramoto, M.P.M. Baessa, M.A.Z. Pede, C.H. Kiang, Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF), *Águas Subterrâneas*. 32 (2018) 315–324. doi:10.14295/ras.v32i3.29137.
- [35] E.D.S. Correia, J.D.M. Dantas, J.E. de Andrade, Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia, *Sci. Plena*. 13 (2017) 1–7. doi:10.14808/sci.plena.2017.012716.
- [36] F. Ferraroli, A. Kardec Nascimento, Polímeros do Futuro-Tendências e Oportunidades: Palestras Técnicas (II), *Polímeros Ciência e Tecnol.* 12 (2002) 4–43.
- [37] J. Fernandes Filho, Polímeros Semicondutores-Uma Breve Introdução Ao Assunto, (2020). <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13048>.
- [38] P.H.C. Lima, D. Fonseca, C.J.F. Braz, C.T.C. Cunha, Polímeros condutores com propriedades eletrocromicas: uma revisão, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 13 (2018) 1–17. www.ufcg.edu.br.
- [39] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 2794–2809. doi:10.1021/jp993592k.
- [40] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, W.A. De Heer, Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 12104–12118. doi:10.1021/jp021271u.
- [41] Gasnag, Pintura Hidrografica saiba o passo a passo como fazer, (2022) 1–15. <http://www.gasnagsuspensoes.com.br/pintura-hidrografia-febre-chegou-ao-brasil/> (accessed July 1, 2022).
- [42] Lord Rayleigh, Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water, *Proc. R. Soc. London*. 47 (1890) 364–367. doi:10.1098/rspl.1889.0099.
- [43] L. Caseli, Enzymes immobilized in Langmuir-Blodgett films : Why determining the surface properties in Langmuir monolayer is important ?, *An Acad Bras Cienc*. 90 (2018) 631–644.
- [44] R.C. Sanfelice, V.C. Gonc, C. Av, T. Saocarlense, C.P. Cep, Langmuir and Langmuir – Schaefer Films of Poly(3-hexylthiophene) with Gold Nanoparticles and Gold Nanoparticles Capped with 1 - Octadecanethiol, *J. Org. Chem*. 118 (2014) 12944–12951.
- [45] R.Y.N. Gengler, A. Veligura, A. Enotiadis, E.K. Diamanti, D. Gournis, C. Józsa, B.J. Van Wees, P. Rudolf, Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by

- a Langmuir–Schaefer Approach, *Nano Micro Small.* 6 (2010) 35–39. doi:10.1002/sml.200901120.
- [46] Braunschweig, Who was Agnes Pockels, (n.d.). <https://www.tu-braunschweig.de/en/agnes-pockels-labor/who-was-agnes-pockels> (accessed June 30, 2022).
- [47] A. Pockels, Jo, 1893, *Nature.* 48 (1893).
- [48] Gareth Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, 1st ed., 1990. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [49] V. Jessé, R. De Oliveira, E. Assunção, M.L. Braunger, H. Awada, H. De Santana, R.C. Hiorns, C. Lartigau-dagron, C. De Almeida, Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the air-water interface and in solid films, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 114–121. doi:10.1016/j.molliq.2018.07.018.
- [50] M.L. Braunger, A. Barros, M. Ferreira, C.A. Olivati, *Electrochimica Acta* Electrical and electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives, 165 (2015) 1–6.
- [51] L. Vinicius, D.L. Citolino, M.L. Braunger, C.A. Olivati, U.E. Paulista, Study of the Nanostructure Effect on Polyalkylthiophene Derivatives Films Using Impedance Spectroscopy, *Mater. Res.* (2017) 1–8. doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0670.
- [52] M.C. Petty, *Michael C. Petty-Langmuir-Blodgett Films - An Introduction*, 1996.
- [53] R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross, *Chemically Modified Electrodes*, *Chem. Modif. Electrodes.* 11 (2011) 1–267. doi:10.1002/9783527627059.
- [54] N. Group, Nature Publishing Group, 1891, *Nature.* 45 (1891) 113–116. doi:10.1038/045113a0.
- [55] L.V. de L. Citolino, ; Edilene Assunção da Silva. Clarissa de Almeida Olivati., Hybrid and pristine polyalkylthiophene Langmuir-Schaefer films: Relationships of electrical impedance spectroscopy measurements, barrier properties and polymer nanostructure., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 96 (2018) 296–305. doi:10.1016/j.mssp.2018.11.031.
- [56] U. Siemann, Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 130 (2005) 1–14. doi:10.1007/b107336.
- [57] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R.G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique?, *Electrochem. Commun.* 121 (2020) 106867. doi:10.1016/j.elecom.2020.106867.
- [58] A. Kausar, Polymer coating technology for high performance applications:

- Fundamentals and advances, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 55 (2018) 440–448. doi:10.1080/10601325.2018.1453266.
- [59] J.C. Bittencourt, “ Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia ,” 2017.
- [60] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 7.2 (2012) 62–77.
- [61] C.F. Silva, D.D.M. De Paula, K.B. Borges, Electrospinning applied to the development of adsorbent nanofibers aiming at improving solid phase (micro)extraction techniques, *Quim. Nova.* 44 (2021) 1137–1150. doi:10.21577/0100-4042.20170757.
- [62] L. Mercante, R. Andre, J. Macedo, A. Pavinato, D. Correa, Nanofibras Eletrofiadas E Suas Aplicações: Avanços Na Última Década, *Quim. Nova.* 44 (2021) 717–736. doi:10.21577/0100-4042.20170721.
- [63] K. NIMA, KSV NIMA Langmuir and Langmuir-Blodgett Troughs from Biolin Scientific _ SelectScience, KSV NIMA Langmuir Langmuir-Blodgett Troughs by Biolin Sci. (2018).
- [64] R. Singhal, A. Chaubey, T. Sriksirin, S. Aphivantrakul, S.S. Pandey, B.D. Malhotra, Immobilization of glucose oxidase onto Langmuir-Blodgett films of poly-3-hexylthiophene, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 275–279. doi:10.1016/S1567-1739(02)00215-8.
- [65] Z. Yu, J. Jin, Y. Cao, Characterization of the Liquid-Expanded to Liquid-Condensed Phase Transition of Monolayers by Means of Compressibility, *Langmuir.* 18 (2002) 4530–4531.
- [66] B.J. Schwartz, CONJUGATED POLYMERS AS MOLECULAR MATERIALS: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 141–172. doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103811.
- [67] Operating Instructions for SPM Control Software Version 3.0, EasyScan 2 AFM, (2011) 164.
- [68] S. Belegriou, J. Dorn, M. Kreiter, K. Kita-tokarczyk, E. Sinner, W. Meier, Biomimetic supported membranes from amphiphilic block copolymers, *Soft Matter.* 6 (2010) 179–186. doi:10.1039/b917318h.

- [69] V.J.R. Oliveira, L.V.L. Citolino, S.A. Camacho, P. Alessio, C.A. Olivati, Langmuir-Schaefer films of regioregular polythiophene derivatives as VOCs sensors, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 421–426. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.06.070.
- [70] T.A. Akbar, A. Javed, S. Ullah, W. Ullah, A. Pervez, R.A. Akbar, M.F. Javed, A. Mohamed, A.M. Mohamed, Principal Component Analysis (PCA)–Geographic Information System (GIS) Modeling for Groundwater and Associated Health Risks in Abbottabad, Pakistan, *Sustainability*. 14 (2022) 14572. doi:10.3390/su142114572.
- [71] G. Moretti, C. Gervais, Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1198–1204. doi:10.1002/jrs.5366.
- [72] H. Abdi, L.J. Williams, Principal component analysis, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.* 2 (2010) 433–459. doi:10.1002/wics.101.
- [73] T.G. Martins, Modelo de clusterização de dados para identificação de grupos de opinião em uma ferramenta de participação social, (2017).
- [74] S. Lima, R. Agosto, Métodos Multivariados Aplicados para Classificação de Azeite de Oliva Extra Virgem Métodos Multivariados Aplicados para Classificação de Azeite de Oliva Extra Virgem, (2017).
- [75] K. HONGYU, V. LÚCIA, M. SANDANIELO, G.J.D.O. JUNIOR, Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação Principal Component Analysis: theory, interpretations and applications, *Eng. Sci.* 5 (2016) 83–90. doi:10.18607/ES20165053.
- [76] S. Bahena-garrido, N. Shimoi, D. Abe, T. Hojo, Y. Tanaka, K. Tohji, S. Bahena-garrido, N. Shimoi, D. Abe, T. Hojo, Planar light source using a phosphor screen with single-walled carbon nanotubes as field emitters Planar light source using a phosphor screen with single-walled carbon nanotubes as field emitters, *Sci. Instrum.* 85 (2014) 104704-1-104704-6. doi:10.1063/1.4895913.
- [77] B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P.M. Ajayan, Microfabrication technology: organized assembly of carbon nanotubes., *Nature*. 416 (2002) 495–6. doi:10.1038/416495a.
- [78] V.J.R. de Oliveira, E.A. da Silva, C. de Almeida Olivati, Molecular organization of functionalized carbon nanotube at the water-air interface and in solid thin film, *Mater. Res.* 24 (2021) 1–7. doi:10.1590/1980-5373-MR-2021-0456.
- [79] V. Müller, A. Hinaut, M. Moradi, M. Baljovic, T.A. Jung, P. Shahgaldian, H. Möhwald, G. Hofer, M. Kröger, B.T. King, E. Meyer, T. Glatzel, A.D. Schlüter, A Two-

- Dimensional Polymer Synthesized at the Air/Water Interface, *Angew. Chemie.* 130 (2018) 10744–10748. doi:10.1002/ange.201804937.
- [80] P. Bilotto, M. Lengauer, J. Andersson, U. Ramach, L.L.E. Mears, M. Valtiner, Interaction Profiles and Stability of Rigid and Polymer-Tethered Lipid Bilayer Models at Highly Charged and Highly Adhesive Contacts, *Langmuir.* 35 (2019) 15552–15563. doi:10.1021/acs.langmuir.9b01942.
- [81] J.G. Wang, G.L. Payne, D.F. Dubois, H.A. Rose, One-dimensional simulations of Langmuir collapse in a radiation-driven plasma, *Phys. Plasmas.* 1 (1994) 2531–2546. doi:10.1063/1.870581.
- [82] T.E. Goto, L. Caseli, Understanding the collapse mechanism in langmuir monolayers through polarization modulation-infrared reflection absorption spectroscopy, *Langmuir.* 29 (2013) 9063–9071. doi:10.1021/la402044c.
- [83] E. Hatta, K. Nihei, Emergence of a linear slope region of the isotherm in the first-order liquid-expanded-liquid-condensed phase transition in Langmuir monolayers, *Phys. Rev. E.* 100 (2019) 22801. doi:10.1103/PhysRevE.100.022801.
- [84] V.J.R. de Oliveira, E.A. da Silva, C. de Almeida Olivati, Molecular organization of functionalized carbon nanotube at the water-air interface and in solid thin film, *Mater. Res.* 24 (2021). doi:10.1590/1980-5373-MR-2021-0456.
- [85] K. Przykaza, K. Woźniak, M. Jurak, A.E. Wiącek, R. Mroczka, Properties of the Langmuir and Langmuir–Blodgett monolayers of cholesterol-cyclosporine A on water and polymer support, *Adsorption.* 25 (2019) 923–936. doi:10.1007/s10450-019-00117-2.
- [86] D.A.P. Sarah R. Dennison, Frederick Harris, A Langmuir approach on monolayer interactions to investigate surface active peptides, *Protein Pept. Lett.* 17 (2010) 1363–1375. doi:10.2174/0929866511009011363.
- [87] Y.Y. Zuo, R. Chen, X. Wang, J. Yang, Z. Policova, A.W. Neumann, Phase Transitions in Dipalmitoylphosphatidylcholine Monolayers, *Langmuir.* 32 (2016) 8501–8506. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01482.
- [88] P. Alessio, R.F. De Oliveira, P.H.B. Aoki, J.D.A.S. Pereira, M.L. Braunger, L.N. Furini, M. Vieira, S.R. Teixeira, A.E. Job, C.A.T. Saenz, N. Alves, C.A. Olivati, C.J.L. Constantino, Molecular architecture and electrical properties in evaporated films of cobalt phthalocyanine, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 7010–7020. doi:10.1166/jnn.2012.6583.

- [89] J. George L. Gaines, General, THERMODYNAMIC RELATIONSHIPS FOR MIXED INSOLUBLE MONOLAYERS George L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 315–319.
- [90] S.H. Lee, Y.B. Lee, D.H. Park, M.S. Kim, E.H. Cho, J. Joo, Tuning optical properties of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles through hydrothermal processing, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011). doi:10.1088/1468-6996/12/2/025002.
- [91] V.J.R. de Oliveira, M.S. Borro, L. Rubim do Monte Jesus, M.L. Braunger, C. de A. Olivati, Using Langmuir-Schaefer deposition technique to improve the gas sensing performance of regiorandom polythiophene films, *Sensors and Actuators Reports.* 4 (2022) 0–5. doi:10.1016/j.snr.2022.100094.
- [92] S.P. Ponnappa, S. Arumugam, H.J. Spratt, S. Manzhos, A.P. O’Mullane, G.A. Ayoko, P. Sonar, A comparative study of electrochemical, optical properties and electropolymerization behavior of thiophene- and furan-substituted diketopyrrolopyrrole, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 810–821. doi:10.1557/jmr.2017.26.
- [93] V.J. Rodrigues de Oliveira, E. Assunção da Silva, M.L. Braunger, H. Awada, H. de Santana, R.C. Hiorns, C. Lartigau-Dagron, C. de Almeida Olivati, Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the air-water interface and in solid films, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 114–121. doi:10.1016/j.molliq.2018.07.018.
- [94] Y. Liang, S. Lan, P. Deng, D. Zhou, Z. Guo, H. Chen, H. Zhan, Regioregular and Regioirregular Poly(selenophene-perylene diimide) Acceptors for Polymer-Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 32397–32403. doi:10.1021/acsami.8b09061.
- [95] S. Bellucci, Self-assembly of nanostructures: The INFN lectures, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-0742-3.
- [96] B. Joshi, R. Khatavkar, N. Iyer, Brewster angle microscope - An excellent tool for nanoscience researchers, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 36 (2006) 227–229. doi:10.1080/15533170500524785.
- [97] B. Scientific, MicroBAM, KSV Nima. (2023) 1–4. [https://www.biolinscientific.com/hubfs/Pdf/KSV NIMA/Brochures/BAM.pdf](https://www.biolinscientific.com/hubfs/Pdf/KSV_NIMA/Brochures/BAM.pdf).
- [98] R. Isabella, P.L.M. Barreto, STUDY OF AQUEOUS DISPERSIONS OF CARBON NANOTUBES USING DIFFERENT SURFACTANTS, *Quim. Nov.* 36 (2013) 5–9.
- [99] E.A. da Silva, V.J.R. de Oliveira, M.L. Braunger, C.J.L. Constantino, C. de A. Olivati, Poly(3-octylthiophene)/stearic acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films:

- preparation and characterization, *Mater. Res.* 17 (2014) 1442–1448. doi:10.1590/1516-1439.288814.
- [100] S. Malik, C.C. Tripathi, Thin Film Deposition by Langmuir Blodgett Technique for Gas Sensing Applications, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 235–241.
- [101] M. Bodik, O. Maxian, J. Hagara, P. Nadazdy, M. Jergel, E. Majkova, P. Siffalovic, Langmuir-Scheaffer Technique as a Method for Controlled Alignment of 1D Materials, *Langmuir.* 36 (2020) 4540–4547. doi:10.1021/acs.langmuir.0c00045.
- [102] W. Olthuis, W. Streekstra, P. Bergveld, Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors., *Sensors Actuators B.* 25 (1995) 252–256.
- [103] V.J.R. de Oliveira, L.A.S. Pereira, E.A. da Silva, C.A.T. Sáenz, C. de Almeida Olivati, Electrical characterization of the Macusanite volcanic glass and influence of nuclear fission tracks on electrical conductivity, *Radiat. Phys. Chem.* 176 (2020) 108988. doi:10.1016/j.radphyschem.2020.108988.
- [104] S.M. Sze, K.N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 2006. doi:10.1007/978-3-319-03002-9.
- [105] G. Sensor, Achieving a Good Life Time in a Vertical-Organic-Diode Gas Sensor, (2014) 16287–16295. doi:10.3390/s140916287.
- [106] J. Dai, O. Ogbeide, N. Macadam, Q. Sun, W. Yu, Y. Li, B.L. Su, T. Hasan, X. Huang, W. Huang, Printed gas sensors, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 1756–1789. doi:10.1039/c9cs00459a.
- [107] R.S. Andre, L.A. Mercante, M.H.M. Facure, R.C. Sanfelice, L. Fugikawa-Santos, T.M. Swager, D.S. Correa, Recent Progress in Amine Gas Sensors for Food Quality Monitoring: Novel Architectures for Sensing Materials and Systems, *ACS Sensors.* 7 (2022) 2104–2131. doi:10.1021/acssensors.2c00639.
- [108] J. Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K. Zhang, H. Zhang, J. Feng, Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review, *Materials (Basel).* 15 (2022). doi:10.3390/ma15207339.
- [109] J.R.M. Castro, D.L. Branco, V.R. Balbo, M.F. Oliveira, J.F. Andrade, Determinação de amônia no ar utilizando um sensor piezelétrico de quartzo, *Eclet. Quim.* 36 (2011) 21–49. doi:10.1590/S0100-46702011000200002.
- [110] L. Caseli, J. Gruber, R.W.C. Li, L.O. Péres, Investigation of the conformational changes of a conducting polymer in gas sensor active layers by means of Polarization-Modulation

- Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS)., *Langmuir*. 29 (2013) 2640–2645. doi:10.1021/la3050797.
- [111] Z. Meng, R.M. Stolz, L. Mendecki, K.A. Mirica, Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials, *Chem. Rev.* 119 (2019) 478–598. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00311.
- [112] M. Khatib, H. Haick, Sensors for Volatile Organic Compounds, *ACS Nano*. (2021). doi:10.1021/acsnano.1c10827.
- [113] D.A. Vallero, *Fundamentals of Air Pollution*, Fourth Edition, 2007. doi:10.1016/B978-0-12-373615-4.X5000-6.
- [114] M.S.O. prakash, G. S, Principal Component Analysis - A Survey, *Ijarcce*. 7 (2018) 63–66. doi:10.17148/ijarcce.2018.7814.
- [115] D. Volpati, Filmes nanoestruturados aplicados ao sistema de língua eletrônica : um estudo de interfaces eletrônica : um estudo de interfaces, impedância. 3. Filmes finos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.
- [116] Y. Li, X. Huang, L. Zeng, R. Li, H. Tian, X. Fu, Y. Wang, W.H. Zhong, A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 1036–1076. doi:10.1007/s10853-018-3006-9.
- [117] J. Roncali, Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications, *Chem. Rev.* 92 (1992) 711–738. doi:10.1021/cr00012a009.
- [118] P.J. Rousseeuw, Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis, *J. Comput. Appl. Math.* 20 (1987) 53–65. doi:10.1016/0377-0427(87)90125-7.
- [119] T. Zhang, Y. Yuan, X. Cui, H. Yin, J. Gu, H. Huang, J. Shu, Impact of side-chain length on the phase structures of P3ATs and P3AT:PCBM films as revealed by SSNMR and FTIR, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 56 (2018) 751–761. doi:10.1002/polb.24587.
- [120] R. Tang, Y. Shi, Z. Hou, L. Wei, Carbon nanotube-based chemiresistive sensors, *Sensors (Switzerland)*. 17 (2017). doi:10.3390/s17040882.
- [121] H. S. Dhillon and V. V. Chetlur, *Foundations and Applications to Vehicular Networks*, Mor- Gan Claypool, 2020. (2019) 1–224.