

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SENSORES NANOESTRUTURADOS COMPOSTOS POR
NANOFIBRAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MODIFICADAS COM
POLÍMEROS CONDUTORES VISANDO MONITORAMENTO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

Patrick Pires Conti*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA.

Orientador: Dr. Daniel Souza Corrêa

* Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS
2020



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Patrick Pires Conti, realizada em 18/03/2020:

Daniel Loues 

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa
EMBRAPA

Lúcia Helena Mascaro Sales

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar

Daniilo Manzani

Prof. Dr. Daniilo Manzani
IQSC/USP

“The influence of modern physics goes beyond technology. It extends to the realm of thought and culture where it has led to a deep revision in man's conception of the universe and his relation to it”
Fritjof Capra

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Dr. Daniel Souza Corrêa pela orientação, confiança durante o processo, oportunidades proporcionadas e suporte nessa caminhada.

A Rafaela da Silveira e Luiza Mercante pela co-orientação, paciência, inúmeras ajudas, amizade e atenção durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros da banca pelas sugestões e disposição.

A todos os amigos do grupo de pesquisa que colaboraram de forma inenarrável para que esse trabalho tivesse fim. Em especial ao Paulo, Rodrigo, Murilo, Danilo, Kelcilene, Fernanda e Augusto.

A todos os técnicos da Embrapa Instrumentação que colaboram muitíssimo para que pesquisas sejam desenvolvidas nesse espaço.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) por todo o apoio, suporte e estrutura concedida.

Ao LNNano-CNPEM pelo suporte e estrutura concedida para fabricação dos microeletrodos interdigitados de ouro.

O presente trabalho foi parcialmente realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Em especial para a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado (2018/08012-1) e bolsa para o estágio BEPE-FAPESP (2019/10885-6).

A professora Dr^a Irene Goldthorpe e seus alunos de pós-graduação por terem me acolhido em seu grupo de pesquisa, durante meu estágio BEPE-FAPESP, e pela contribuição para a minha formação profissional.

Em especial meus amigos Gustavo Quesada, Robert Paiva e Luciano da Silva pela amizade, companheirismo e por estarem juntos comigo durante essa jornada. Obrigado por estarem presentes e tornarem o caminho mais sutil e agradável de trilhar.

Ao Wagner Filho por ter tornado a caminhada mais leve e agradável. Obrigado pelo companheirismo em todos os momentos e por ter feito meus dias tão felizes.

Ao Gustavo Ferreira pelo re(encontro) tão inesperado nas terras São Carlenses. Obrigado pelas nossas conversas filosóficas e existenciais; bem como todos os momentos agradáveis nesse tempo.

Aos meus amigos de São Carlos que estiveram/estão comigo em alguma parte dessa caminhada. Em especial Cristian, Matheus, Marina, Cleiton, Romário, Juliana, Maiza, Lilian, Diane, Paula, Camila, Caio, Ana Lu, Carlos, Cassio, Campos entre outros. Aos meus amigos de outros estados, que não estão presentes fisicamente no dia a dia, mas que de forma remota colaboram para que meus dias sejam melhores.

A toda minha família do Espírito Santo que indiretamente me ajudam a crescer, me fortalecem, incentivam e me fazem sentir amado. Obrigado a todos vocês.

A minha mãe Edina Maria Pires Conti e ao meu pai Valdenir Conti que não medem esforços para estarem comigo em todos os momentos. Obrigado por permitirem eu me tornar a pessoa que sou hoje e o amor incondicional que vocês me dão.

ABREVIATURAS

OMS	Organização Mundial da Saúde
VOCs	Volatile Organic Compounds
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado
PPY	Polipirrol
PSS	Poliestireno sulfonado
PCA	Principal Componente Analysis
NPs	Nanopartículas
NFs	Nanofibras
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
PEG	Polietilenoglicol
AcOH	Ácido acético
PVP	Polivinilpirrolidona
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X
DRX	Difratometria de raios X
IDES	Microeletrodos Interdigitados de Ouro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas do TiO ₂	4
Figura 2 - Diagrama ilustrativo do equipamento usado para eletrofição com (a) coletor rotativo e (b) coletor estático.	8
Figura 3 - Fórmula estrutural dos polímeros condutores PEDOT:PSS e PPY.....	9
Figura 4 - Ilustração da estrutura básica de um composto e suas fases separadas.	10
Figura 5 - Comparação do sistema olfativo humano e o simulado pelo nariz eletrônico.....	14
Figura 6 – Processo ilustrativo para o processo de modificação dos eletrodos com a suspensão de nanocompósito preparado.	21
Figura 7 - (a) Ilustração do sistema de medida empregado para análise dos VOCs. Os constituintes do sistema são: (1) Analisador de Impedância Solartron, (2) Multicomplexador, (3) Câmara de medida e (4) Computador, (b) Magnificação da câmara de medida empregada e (c) Eletrodos no interior da câmara de medida.	22
Figura 8 - Fluxograma das etapas necessárias para a obtenção das plataformas sensoriais híbridas empregadas no nariz eletrônico. O processo inicia-se com a síntese dos nanomateriais de TiO ₂ , passando pelo processo de obtenção dos nanocompósitos, deposição em eletrodos interdigitados de ouro, secagem do filme e a posterior coleta das medidas elétrica através da espectroscopia de impedância. .	24
Figura 9 - Difratoograma de raios X das nanopartículas de TiO ₂ obtidas pelo método solvotérmico.	26
Figura 10 - Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de TiO ₂ obtidas pelo método solvotérmico em diferentes magnificações.....	27
Figura 11 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de TiO ₂ obtidas pelo método sol-gel.....	28
Figura 12 - Imagens de MEV-FEG das nanopartículas de TiO ₂ obtidas pelo método sol-gel com diferentes magnificações (a) 40.000x, (b) 100.000x, (c) 120.000x e (d) 200.000x.....	29
Figura 13 - Imagens de MEV-FEG das nanofibras de TiO ₂ obtidas por eletrofição empregando-se tensões (a) 15 kV, (b) 12 kV, (c) 10 kV e (d) 7 kV.	32

Figura 14 - (a – c) Imagens de MET das nanofibras de TiO ₂ em diferentes magnificações e (d) Imagem de MET de alta resolução das nanofibras, indicando a distância entre os planos cristalinos.....	33
Figura 15 - Espectro de EDS para as nanofibras de TiO ₂	34
Figura 16 - Difratoograma de raios-X das nanofibras de TiO ₂	35
Figura 17 - Comparação das medidas elétricas de resistência elétrica vs frequência de filmes puros de nanopartículas e nanofibras de TiO ₂ . Para as medidas empregou-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 1 – 10 ⁶ Hz, em umidade de 53 % e temperatura de 25 °C.	36
Figura 18 - Medidas em temperatura ambiente da resistência elétrica vs frequência para as unidades sensoriais compostas por eletrodos interdigitados de (a) nanopartículas e (b) nanofibras de TiO ₂ pura e seus correspondentes nanocompósitos com as concentrações otimizadas de PEDOT:PSS, PSS e PPY. Para as medidas empregou-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 100 – 100K Hz, em umidade de 53 % e temperatura de 25 °C.....	38
Figura 19 - Gráfico da variação da resistência elétrica (ΔR) das plataformas baseadas em NPs e NFs de TiO ₂ modificadas com os polímeros condutores (PSS, PEDOT:PSS e PPY) no monitoramento de acetona em temperatura ambiente e umidade de 53%.	39
Figura 20 - Fluxograma das etapas de sensoriamento dos analitos gasosos empregando as plataformas compósitas. Processo realizado em triplicata primeiramente para o etanol, seguido da acetona e formaldeído. Os dados finais foram analisados por PCA.....	40
Figura 21 - Gráfico de PCA para amostras de acetona, etanol e formaldeído usando-se valores médios da resistência elétrica, medidos a 10 kHz, para o nariz eletrônico baseado nos nanocompósitos de nanofibras com os polímeros condutores.	41
Figura 22 - Variação da resistência elétrica das plataformas baseadas em nanocompósitos de nanofibras de TiO ₂ na presença dos VOCs analisados.....	42

RESUMO

SENSORES NANOESTRUTURADOS COMPOSTOS POR NANOFIBRAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MODIFICADAS COM POLÍMEROS CONDUTORES VISANDO MONITORAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS. O aumento da urbanização e de atividades antrópicas têm aumentado a emissão de gases poluentes na atmosfera. Considerando a elevada toxicidade de alguns desses gases, faz-se necessário o desenvolvimento de novos sensores que permitam o monitoramento de gases com alta sensibilidade, baixo custo e seletividade. Nesse cenário, a utilização de sensores químicos tem se apresentado como uma estratégia eficiente. Materiais cerâmicos e poliméricos têm sido amplamente explorados pela ciência e indústria no desenvolvimento de sensores, visto suas interessantes propriedades elétricas e ópticas. Entretanto, com intuito de otimizar e aprimorar o desempenho desses dispositivos, materiais híbridos vêm sendo estudados devido ao efeito sinérgico entre as fases constituintes. Desta forma, este projeto propõe o desenvolvimento de um sensor, do tipo nariz eletrônico, baseado em plataformas híbridas de nanomateriais cerâmicos e polímeros condutores para o monitoramento de VOCs. As partículas de TiO_2 foram obtidas através da rota de síntese sol-gel e apresentaram morfologia esférica, na fase cristalina anatase, sem impurezas e com diâmetro médio de 23 ± 10 nm. As fibras de TiO_2 foram obtidas empregando-se a técnica de eletrofiação e apresentaram homogeneidade na distribuição das estruturas, diâmetro de 111 ± 16 nm e comprimento de alguns micrômetros. Através da Microscopia Eletrônica de Transmissão notou-se que nanopartículas coalescidas e compactadas constituíam as estruturas das fibras obtidas. Foram preparadas plataformas baseadas em nanocompósitos de TiO_2 com diferentes concentrações de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), polipirrol (PPY) e poliestireno sulfonado (PSS). Filmes desses nanocompósitos foram depositados em eletrodos interdigitados para confecção de unidades sensoriais do nariz eletrônico, objetivando o monitoramento de 600 ppm de acetona, 600 ppm de etanol e 160 ppm de formaldeído, através de medidas de espectroscopia de impedância. Analisando-se o desempenho do nariz, através da ferramenta estatística PCA, percebe-se que o sistema apresentou bom desempenho na discriminação dos analitos com variância dos dados de 97,93%, indicando assim, bom desempenho do nariz eletrônico no monitoramento dos VOCs.

ABSTRACT

NANOSTRUCTURED SENSORS COMPOSED OF TITANIUM DIOXIDE NANOFIBERS MODIFIED WITH CONDUCTIVE POLYMERS FOR MONITORING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. The growth of urbanization and anthropogenic activities have been increasing the emission of polluting gases in the atmosphere. Considering the high toxicity of some of these gases, it becomes necessary to develop new sensors that allow the monitoring of gases with high sensitivity, low cost and selectivity. In this scenario, the use of chemical sensors has been proven to be an efficient strategy. Ceramic and polymeric materials have been widely explored by science and industry for the development of sensors, given their interesting electrical and optical properties. However, in order to optimize and improve the performance of these devices, hybrid materials have been studied due to the synergistic effect between the constituent phases. Thus, this project proposes the development of an electronic nose sensor based on hybrid platforms of ceramic nanomaterials and conductive polymers for the monitoring of VOCs. TiO₂ particles were obtained through the sol-gel synthesis route and showed spherical morphology, crystalline anatase phase, without impurities and with an average diameter of 23 ± 10 nm. The TiO₂ fibers were obtained using the electrospinning technique, which showed homogeneity in the distribution, diameter of 111 ± 16 nm and length of some micrometer. Through Transmission Electron Microscopy it was noted that coalesced and compacted nanoparticles constituted the fibers' structures. Platforms based on TiO₂ nanocomposites with different concentrations of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):sulfonated polystyrene (PEDOT: PSS), polypyrrole (PPY) and polystyrene sulfonated (PSS) were produced. Films of these nanocomposites were deposited on interdigitated electrodes to make the sensing units of the electronic nose, aiming at monitoring 600 ppm acetone, 600 ppm ethanol and 160 ppm formaldehyde, through impedance spectroscopy measurements. By analyzing the e-nose performance with the aid of PCA statistical tool, it is noticed the system performed well in discriminating analytes with data variance of 97.93%, thus indicating good performance of the electronic nose for monitoring VOCs.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 INTRODUÇÃO AOS ÓXIDOS SEMICONDUTORES E AO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	3
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS	5
2.2.1 Rota solvotérmica	5
2.2.2 Rota Sol-gel.....	6
2.2.3 Eletrofição.....	7
2.3 POLÍMEROS CONDUTORES.....	8
2.4 NANOCOMPÓSITOS	10
2.5 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	10
2.6 SENSORES QUÍMICOS.....	11
2.6.1 Sensores de gases	11
2.6.2 Nariz eletrônico.....	13
3. OBJETIVOS	16
4. METODOLOGIA	17
4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂	17
4.1.1 Rota solvotérmica	17
4.1.2 Rota sol-gel.....	18
4.2 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS CERÂMICAS DE TiO ₂	18
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICOS	19
4.4 DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS SENSORIAIS HÍBRIDAS BASEADAS EM NANOCOMPÓSITOS.....	19
4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PLATAFORMAS NO MONITORAMENTO DE VOCs.....	21
5. RESULTADOS	25

5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ ..	25
5.1.1	<i>Rota solvotérmica</i>	25
5.1.2	<i>Rota sol-gel</i>	27
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS DAS NANOFIBRAS DE TiO ₂	29
5.3	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS PLATAFORMAS PRODUZIDAS.....	35
5.4	DESEMPENHO DO CONJUNTO DE SENSORES NA ANÁLISE DE VOCs	39
6.	CONCLUSÕES	44
	SUGESTÕES PAR TRABALHOS FUTUROS	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

O elevado crescimento populacional nos últimos 50 anos tem resultado em inúmeros impactos negativos associados ao uso desenfreado dos recursos naturais e a degradação do meio ambiente (PARMAR; RAWTANI; AGRAWAL, 2016; SAPKOTA; BASTOLA, 2017; XU et al., 2018). O crescimento da urbanização, do transporte e também a intensificação da agricultura tem contribuído para o aumento da poluição do meio ambiente (ALMARAZ et al., 2018; HAN et al., 2017). Neste cenário, uma das consequências da intensificação das atividades antrópicas é a crescente emissão de gases, muito deles deletérios, no ambiente.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), poluentes do ar são definidos como substâncias liberadas no meio ambiente em concentrações suficientes para causar efeitos danosos à saúde humana e à qualidade dos recursos ambientais (MISHRA, 2014). Dentre estes, podemos citar como principais poluentes: compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *Volatile Organic Compounds*), óxidos nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e material particulado (MANNUCCI; FRANCHINI, 2017). Essa nova composição da atmosfera de centros urbanos tem propiciado, além do aumento de danos ambientais, impactos diretos na qualidade da vida humana (THEPANONDH; TORUKSA, 2011).

Profissionais da saúde apontam que a exposição a altos níveis de poluentes pode acarretar no desenvolvimento de doenças pulmonares crônicas, acidente vascular cerebral, câncer de pulmão, dentre outras enfermidades (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016). Um estudo realizado nas regiões metropolitanas do Estado de São Paulo identificou possíveis correlações em casos de doenças respiratórias e cardiovasculares como resultado da constante exposição à poluição do ar (GOUVEIA et al., 2017).

A legislação ambiental brasileira determina padrões e normas de controle da emissão de poluentes por fontes fixas e móveis (PEREIRA, 2007). Por isso, grandes centros urbanos do Brasil possuem estações de monitoramento da qualidade do ar. Entretanto, os equipamentos usualmente empregados requerem mão-de-obra qualificada, pré-tratamento das amostras e apresentam um alto custo das análises (JACOMINO et al., 2009). Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de novos dispositivos que possam realizar tal tarefa de forma mais eficiente, com menor custo e que possibilitem a realização de análises *in situ*.

Uma estratégia viável para sanar essa demanda é o desenvolvimento de novos dispositivos sensores. Neste cenário, o uso de materiais nanoestruturados vem se mostrando, nos últimos anos, como uma estratégia promissora. Devido às suas propriedades elétricas e estruturais únicas, esses materiais são capazes de aumentar a eficiência de funcionamento dos dispositivos quando empregados no seu design e fabricação (RAM; BHETHANABOTLA, 2010; WALKER; AKBAR; MORRIS, 2019). Dentre os nanomateriais que vem sendo estudados, os óxidos semicondutores estão entre os mais explorados devido à sua alta estabilidade química, baixo custo e facilidade de produção em larga escala (DEY, 2018; GAO; ZHANG, 2018). Contudo, uma desvantagem que esses materiais, normalmente apresentam, é a necessidade de operar com temperaturas elevadas, gerando assim limitações de aplicação em condições de temperatura ambiente (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004; GHOSH et al., 2019). Uma alternativa para essa limitação baseia-se na utilização de materiais compósitos que podem ser obtidos pela combinação desses óxidos com diferentes polímeros condutores (LIU; WANG; KIM, 2017; LV; PAN; CHI, 2017). O efeito sinérgico entre as fases constituintes possibilita a obtenção de materiais híbridos com melhor desempenho sensorial, que operem a temperatura ambiente e apresentem melhor desempenho (ESFAHANI; JOSE; RAMAKRISHNA, 2017).

Nesse cenário, a presente dissertação visa o desenvolvimento, avaliação e comparação do desempenho de plataformas sensoriais constituídas por nanopartículas e nanofibras de dióxido de titânio (TiO_2) com polímeros condutores e o desenvolvimento de um nariz eletrônico baseado nos nanocompósitos de nanofibras para análise de VOCs. O TiO_2 foi obtido por diferentes rotas de síntese visando à obtenção de nanomateriais com diferentes dimensionalidades/morfologias. Estas nanoestruturas foram utilizadas para o desenvolvimento de plataformas híbridas com os polímeros poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), polipirrol (PPY) e poliestireno sulfonado (PSS). As diferentes nanoestruturas foram então empregadas para análise e discriminação de acetona, etanol e formaldeído.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução aos óxidos semicondutores e ao dióxido de titânio (TiO₂)

A alta reatividade e eletronegatividade que o oxigênio apresenta são os principais motivos para a formação de diversos compostos binários resultantes da sua combinação com outros elementos (LEE, 1999; MIESSLER, G.L.; FISCHER, P.J.; TARR, 2015). Esses são classificados, normalmente, de acordo com seu comportamento na presença de ácidos, bases e água (HOUSE, 2013). Como esses sólidos cristalinos são constituídos por uma grande quantidade de átomos, dentro de suas estruturas eletrônicas ocorre um processo de superposição de orbitais moleculares produzindo um sistema de bandas contínuas (ATKINS et al., 2010). Essas bandas podem ser divididas em dois tipos: de valência e de condução. As bandas de valências são geradas a partir das combinações dos orbitais moleculares ligantes e as bandas de condução dos orbitais moleculares antiligantes (MIESSLER, 2014). Essas bandas são separadas por um intervalo de energia, chamada normalmente de *banda gap*, e dependendo do elemento que o oxigênio se encontra ligado essa banda pode apresentar diferentes valores (CHEN; SELLONI, 2014; LIU et al., 2014). Quando essa banda possui valores entre 0.2 – 4 eV esse óxido pode ser classificado como um semicondutor (ATKINS et al., 2010; DIEBOLD, 2003), ou seja, um composto que possui propriedades intermediárias entre os materiais isolantes e os condutores.

Óxidos semicondutores têm sido extensivamente explorados em dispositivos eletrônicos (ZHUIYKOV, 2013), fotocatalise (WANG; WIDMANN; BEHM, 2017; XING et al., 2018), sensores (GAO; ZHANG, 2018), na degradação de poluentes (EL-AASSAR et al., 2019) e em células solares (LEE; MENG; YANG, 2018). Dentre diversos óxidos semicondutores, o dióxido de titânio tem se destacado devido ao seu baixo custo de obtenção, não toxicidade, não inflamabilidade e boas características elétricas (BAI; ZHOU, 2014; FATTAKHOVA-ROHLFING; ZALESKA; BEIN, 2014). O TiO₂ pode ser encontrado em três formas polimórficas na natureza: anatase, rutilo e brookita, conforme representado na Figura 1 (HAGGERTY et al., 2017). As fases polimórficas diferem-se na forma como as unidades octaédricas se arranjam no espaço (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHEN; SELLONI, 2014). Essas unidades são as entidades básicas que constituem a estrutura do óxido e são

constituídas por um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em um sistema octaédrico (FATTAKHOVA-ROHLFING; ZALESKA; BEIN, 2014; SCHENK, 2001). Termodinamicamente a fase anatase é mais estável em temperaturas ambiente até 300 – 400 °C, após essa faixa de temperatura a fase rutilo apresenta-se predominante (FANG; XING; ZHANG, 2017; MO; CHING, 1995). A fase brookita é a mais difícil de ser obtida experimentalmente, possivelmente visto a maior dificuldade na estabilização energética da estrutura (KANDIEL et al., 2010). Em escala micrométrica, as fases polimórficas apresentam valores diferentes de banda *gap*, onde para a anatase tem-se 3,2 eV, para o rutilo 3,02 eV e para a brookita 2,96 eV (WUNDERLICH et al., 2004).

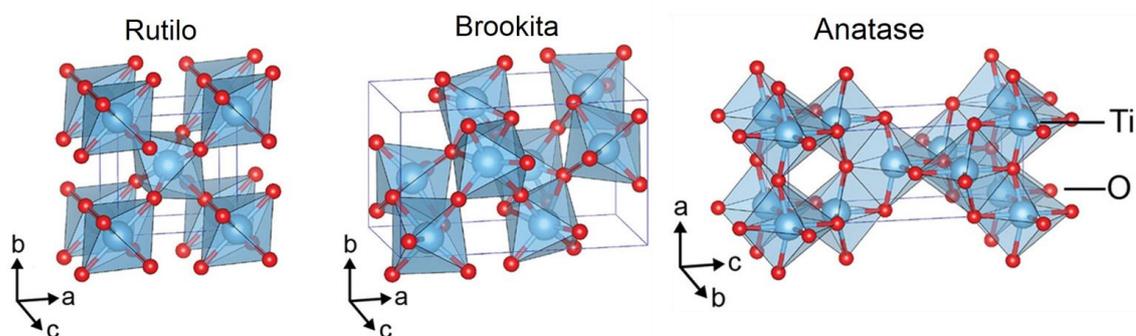


Figura 1 - Estruturas cristalinas do TiO₂.

Fonte: Adaptado de (HAGGERTY et al., 2017)

Devido às suas propriedades semicondutoras, os elétrons da banda de valência do TiO₂ podem ser excitados para a banda de condução por energia térmica ou pela absorção de um fóton. Por isso, o óxido se apresenta como um potencial material para aplicação em células solares (SONI et al., 2015), na fotodegradação de corantes e poluentes (AN et al., 2018; ISLAM MOLLA et al., 2017), em sensores piezoelétricos e elétricos (BAI; ZHOU, 2014; ZYMELKA et al., 2017), dentre outras. Visando à obtenção do óxido com características estratégicas dentro das diferentes aplicações, diversas metodologias de sínteses foram desenvolvidas para a obtenção de TiO₂ (ENDRÖDI et al., 2018; GOUTAM et al., 2018; LING et al., 2018). A manipulação das condições experimentais, reagentes e agentes externos tem tornado possível a obtenção de materiais com diferentes características e propriedades como, por exemplo, tamanhos, morfologias e dimensões (SAJANLAL et al., 2011).

2.2 Métodos de obtenção de nanomateriais

As metodologias de síntese de nanomateriais podem ser classificadas em duas categorias: *top-down* e *bottom-up* (WANG; XIA, 2004). Na abordagem *top-down*, as partículas são sintetizadas pela quebra, deformação e fratura de partículas maiores. As metodologias englobadas nessa abordagem envolvem, em sua maioria, processos mais lentos e caros, no entanto, os materiais obtidos podem apresentar características diferentes dos seus correspondentes *bulks*, devido suas dimensões, alta área de superfície, confinamento quântico e outros efeitos (MOORES, 2018; PARIHAR; RAJA; PAULOSE, 2018). Os métodos como moagem (PROTESESCU et al., 2018) e tratamento termoquímico (SHAWABKEH; ASLAM; HUSSIEN, 2015) são exemplos de metodologias baseados nesse princípio. Já na abordagem *bottom-up* as partículas são formadas a partir de precursores moleculares ou atômicos. Como exemplo, podem ser citados os métodos de deposição-precipitação (CALZADA et al., 2020), co-precipitação (SEDIGHI et al., 2018), método de deposição química a vapor (SHAH; TALI, 2016), rotas químicas, dentre outras. Geralmente, as metodologias baseadas nesse princípio oferecem algumas vantagens como o fácil controle da nucleação e crescimento de partículas (CARPENTER et al., 2012; FERREIRA et al., 2016; MOHANTY, 2011). As metodologias empregadas neste trabalho para a síntese do TiO₂ (rota solvotérmica, sol-gel e eletrofiliação) se inserem na abordagem *bottom-up*.

2.2.1 Rota solvotérmica

Processos solvotérmicos envolvem, geralmente, a utilização de um solvente orgânico e de um precursor metálico solúvel, podendo ser empregado um organometálico, alcóxido ou compostos de coordenação (DEMAZEAU, 2008; ZHONG; MIRKOVIC; SCHOLE, 2011). As nanopartículas obtidas por essa rota de síntese apresentam elevada energia de superfície e, por isso, possuem tendência à agregação (DALMASCHIO; LEITE, 2012). Dessa forma, no presente trabalho, optou-se pela utilização do ácido oleico, visto a sua capacidade de agir como solvente, reagente e surfactante. Esse processo é possível, visto a tendência do ácido carboxílico de realizar ligações na superfície de cristais de TiO₂ (JOO et al., 2005; RONCAROLI; BLES, 2010). Dessa maneira, é esperado que o ácido promova impedimento estérico, evitando assim, aglomerações indesejadas durante o

processo de síntese dos sólidos (DALMASCHIO; RIBEIRO; LEITE, 2010; NIEDERBERGER; PINNA, 2009).

Visto a versatilidade e os bons resultados obtidos, os alcóxidos têm sido bastante utilizados em processos de síntese para obtenção do TiO_2 (LEYVA-PORRAS et al., 2015). Dentre os alcóxidos que vem sendo empregados, destaca-se o butóxido de titânio. O composto possui fórmula molecular $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, onde 4 grupos butóxidos estão ligando-se ao metal e resultando um estado de oxidação (IV). Uma desvantagem que o composto apresenta é a alta reatividade com ligantes nucleófilos, por isso a sua manipulação necessita ser feita em atmosfera inerte. (ATKINS et al., 2010; LIVAGE et al., 1990).

2.2.2 Rota Sol-gel

A primeira síntese empregando-se a rota sol-gel foi reportada por Ebelmen em 1846 (LALENA et al., 2007). Em seu relato original, Ebelmen observou a formação inesperada de um gel ao tentar realizar a síntese do alcóxido $\text{Si}(\text{OEt})_4$ a partir dos reagentes SiCl_4 e etanol. Por se tratar de um processo simples para obtenção de materiais homogêneos, a rota sol-gel se tornou um dos métodos mais empregados para tal fim (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). O processo consiste na conversão do sistema *sol* (dispersão de partículas coloidais com dimensões entre 1 e 100 nm) em um sistema *gel* (estruturação das partículas em um sistema mais agregado), através da mudança das condições físico-químicas do meio (SIMONSEN; SØGAARD, 2010). O processo pode ser resumido em duas reações: (1^o) Hidrólise do composto com formação de estruturas reativas. As partículas coloidais dispersas realizam ligações e formam cadeias ramificadas tridimensionais, facilitando assim a (2^o) reação de condensação dessas estruturas formando um gel que irá ocupar todo o volume do sistema (FERREIRA et al., 2016; SIMONSEN; SØGAARD, 2010). As partículas obtidas por essa rota de síntese podem apresentar agregações, por isso o uso de algum agente químico que possa evitar esse processo é bastante recomendável. Esses agentes químicos, também chamados de ligantes superficiais, realizam esse papel, pois conseguem se ligar a superfície das nanopartículas e estabilizam a alta energia de superfície que elas possuem (DANG et al., 2012; SINGH; SHARMA; CHAUHAN, 2010). O polietilenoglicol (PEG) é um ótimo exemplo de ligante superficial. São reportadas na literatura diferentes sínteses de nanopartículas de óxido metálicos, onde o PEG foi

empregado e bons resultados quanto ao controle de agregação, morfologia e tamanho foram obtidos (ANBARASU et al., 2015; WU et al., 2016).

2.2.3 Eletrofiação

Dentre as metodologias empregadas para a obtenção de nanofibras, a técnica de eletrofiação se destaca pela sua facilidade de processamento, possibilidade de funcionalização química, custo relativamente baixo, alta versatilidade, além da possibilidade de utilização de uma grande variedade de materiais (HOMAEIGO HAR et al., 2017; MERCANTE et al., 2017, 2019; PATIL et al., 2017). O aparato experimental utilizado no processo de eletrofiação é formado tipicamente por uma fonte de alta voltagem, por um reservatório contendo a solução, geralmente uma seringa acoplada à uma agulha metálica, e um coletor metálico rotativo ou estático, conforme ilustrado na Figura 2 (PATIL et al., 2017). Inicialmente, a solução contida no reservatório é forçada a escoar pela agulha com o auxílio de uma bomba de infusão. A gota da solução formada é mantida pela tensão superficial na extremidade da agulha. A aplicação de um campo elétrico na ponta da agulha metálica induz a formação uma densidade de carga na superfície da solução polimérica criando uma força em direção oposta à força de tensão superficial. Quando a força de repulsão elétrica supera a força de tensão superficial, um jato de solução é ejetado em direção ao coletor metálico aterrado. Durante este trajeto, as cadeias poliméricas sob estiramento são atraídas pelo coletor e o solvente é evaporado, permitindo assim, a formação e deposição das fibras no coletor (GREINER; WENDORFF, 2007).

A técnica tem tido bastante sucesso na obtenção de nanofibras cerâmicas homogêneas (ESFAHANI; JOSE; RAMAKRISHNA, 2017; IMRAN; MOTTA; SHAFIEI, 2018). Entretanto, como o material obtido ao final da eletrofiação é composto por polímero e solução precursora do óxido utilizado, faz-se necessário o processo de tratamento térmico das fibras após sua obtenção. Essa etapa adicional é empregada, visto a necessidade de cristalização do precursor do metal e eliminação da matriz polimérica (MERCANTE et al., 2019). Fibras com diferentes morfologias e estruturas podem ser obtidas apenas com variações dos parâmetros experimentais. Estes parâmetros podem ser classificados em três tipos: I) Processamento: tensão aplicada, vazão, distância de trabalho da agulha para o coletor, tipo de agulha e tipo de coletor; II) Solução: massa molecular, concentração dos precursores,

viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica e propriedades do solvente e III) Ambientais: temperatura e umidade (PATIL et al., 2017).

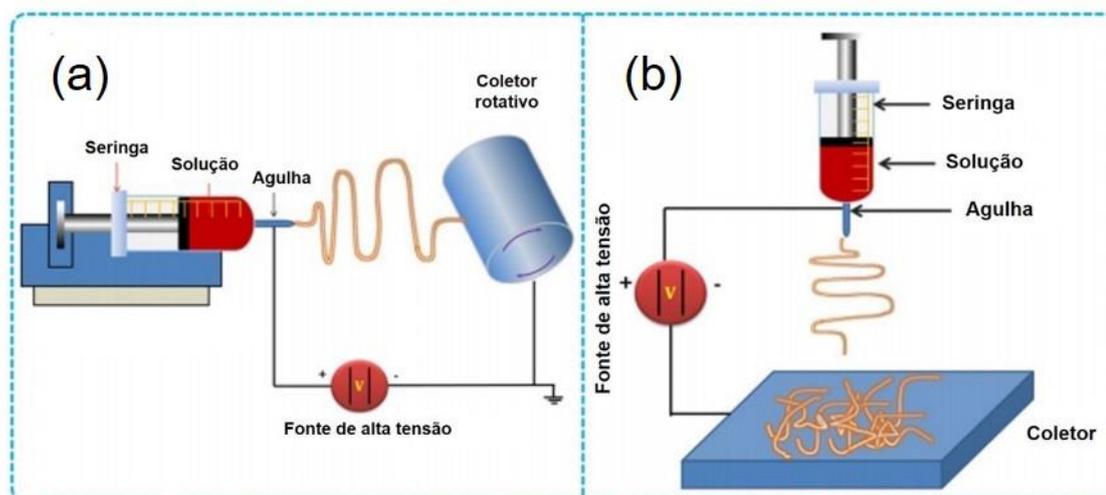


Figura 2 - Diagrama ilustrativo do equipamento usado para eletrofição com (a) coletor rotativo e (b) coletor estático.

Fonte: Adaptado de (PATIL et al., 2017).

2.3 Polímeros condutores

No início da década de 70, Hideki Shirakawa ao realizar a polimerização do poliacetileno, adicionou proporções erradas dos reagentes (catalisador) e obteve ao final do processo um filme fino, flexível e com aspecto metálico (SHIRAKAWA et al., 1977). Após compartilhar suas descobertas com o químico Alan MacDiarmid e o físico Alan Heeger, os autores realizaram diferentes experimentos e conseguiram aumentar através de dopagem a condutividade dessa nova classe de materiais a níveis comparáveis a de metais como prata e do cobre. Em 2000 o comitê do Prêmio Nobel de Química laureou esses autores pelas contribuições conjuntas no desenvolvimento dos polímeros condutores (RASMUSSEN, 2018).

O motivo para a condutividade observada nessa classe de materiais é a conjugação ao longo da cadeia polimérica, ou seja, a alternância entre as ligações duplas conjugadas. Os carbonos sp^2 nas longas cadeias poliméricas, permitem que seus orbitais p não hibridizados se sobreponham lateralmente criando, dessa maneira, uma deslocalização eletrônica dentro da estrutura. Essa deslocalização

cria na cadeia maior mobilidade de carga permitindo que esses materiais sejam usados em diversas aplicações tecnológicas e nas ciências médicas (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; NEZAKATI et al., 2018).

Desde a década de 70, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de polímeros condutores foram bastante intensificadas (EFTEKHARI, 2010; GROENENDAAL et al., 2003; SHI et al., 2015). Na segunda metade da década de 80 na Alemanha, cientistas da companhia Bayer® criaram o polímero condutor Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) que mais tarde foi otimizado com o Poliestireno Sulfonado (PSS), com intuito de ajudar a sua dispersão em meio aquoso devido à natureza hidrossolúvel do PSS (GROENENDAAL et al., 2000; YAN; JO; OKUZAKI, 2009). Os polímeros juntos (PEDOT:PSS) conquistaram espaço devido suas características como, por exemplo, boa condutividade e boa formação de filmes (GROENENDAAL et al., 2000). O polipirrol (PPY) por sua vez foi descoberto em meados da década de 70 e sua utilização foi rapidamente difundida devido a sua boa estabilidade química (presença de interações inter- e intramolecular) e alta condutividade comparada aos materiais descobertos nas décadas de 70 e 80 (SEN; ROY; JUVEKAR, 2007). A estrutura dos compostos pode ser observada na Figura 3.

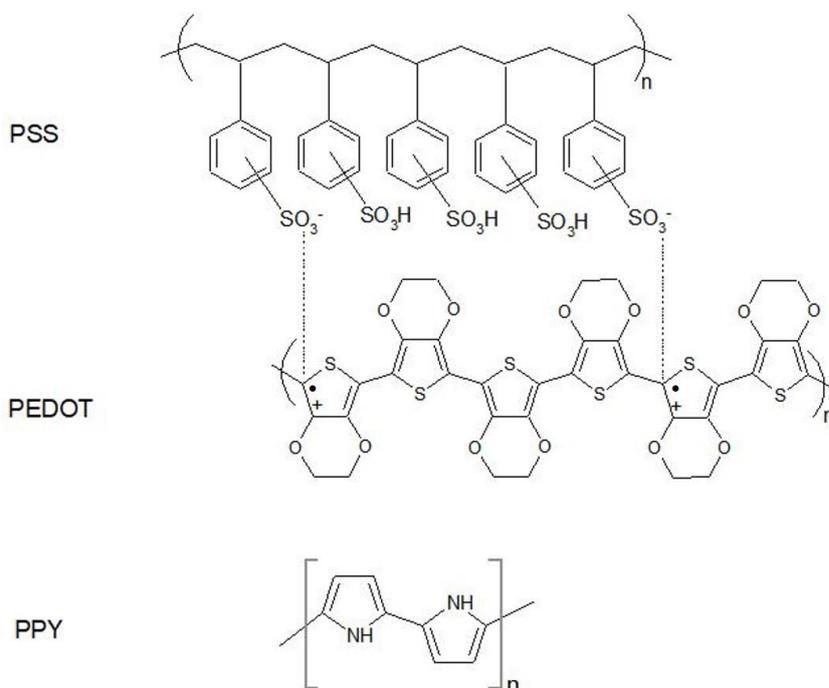


Figura 3 - Fórmula estrutural dos polímeros condutores PEDOT:PSS e PPY.

2.4 Nanocompósitos

Nanocompósitos podem ser classificados como uma classe de materiais que possuem pelo menos uma de suas fases em escala nanométrica e têm suas propriedades como combinações daquelas dos seus constituintes (CALLISTER, 2012). Podem ser formados por ligas metálicas, materiais cerâmicos e poliméricos. A estrutura e interface entre os componentes é uma característica fundamental dos nanocompósitos, pois determinam como as propriedades (especialmente mecânicas) do material respondem à estímulos externos (ABRAMOVICH, 2017). Essa estrutura normalmente é feita empregando-se um componente em maior proporção, que será a matriz, e os outros em menores quantidades que são as fases dispersas, conforme ilustrado na Figura 4. Características como rigidez, tensão, dureza, mobilidade de cargas, impermeabilidade, podem ser melhoradas com a combinação em proporções certas das fases empregadas (MERHARI, 2009). Por isso, o processo de desenvolvimento e manipulação desse tipo de material é bastante importante.



Figura 4 - Ilustração da estrutura básica de um compósito e suas fases separadas.

2.5 Compostos orgânicos voláteis

Compostos orgânicos voláteis (VOCs – *do inglês volatile organic compounds*), são espécies geradas corriqueiramente em diversas atividades diárias como, por exemplo, pintura, uso de automóvel, cocção de alimentos, e as conhecidas emissões provindas das atividades antrópicas e do desenvolvimento dos setores produtivos da sociedade (ANDRE et al., 2018b; WANG et al., 2013). Diversos estudos relatam que a baixa e prolongada exposição a essas espécies é um fator relevante para o desenvolvimento de problemas de saúde como alergias, câncer, doenças do sistema nervoso, entre outras (TEIMOORI; KHOJIER; DEHNAVI, 2017).

A OMS define os compostos orgânicos voláteis como substâncias orgânicas com ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente e ponto de ebulição entre 50 –

260 °C (WANG et al., 2013). Normalmente, VOCs possuem baixa massa molecular, alta pressão de vapor e, portanto, são volatilizados na temperatura ambiente. Essas características definem os três VOCs empregados nesse trabalho: etanol (massa molecular de 46,07 g/mol), acetona (massa molecular de 58,08 g/mol) e formaldeído (massa molecular de 30,03 g/mol) (SOLOMONS; FRYHLE, 2008). Como os três VOCs têm sido amplamente empregados em diversos ramos industriais, alimentícios, agropecuários, etc, o monitoramento dos mesmos faz-se necessário (GE et al., 2018), visto que a exposição a curto prazo a esses VOCs pode resultar em dores de cabeça, irritação da via aérea, náuseas, irritações aos olhos etc (LIAN et al., 2017; SAALBERG; WOLFF, 2016). Deste modo, o desenvolvimento de plataformas sensíveis a esses analitos é de extrema necessidade.

2.6 Sensores químicos

Sensor é um dispositivo capaz de converter estímulos externos em uma resposta mensurável que possa ser processada e interpretada por circuitos eletrônico e ópticos (BĂNICĂ, 2012). Os sensores químicos, por sua vez, são definidos, segundo a IUPAC, como dispositivos capazes de converter informação química em sinais analiticamente utilizáveis (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991). As informações coletadas podem ser resultados de uma reação química ou até mesmo uma propriedade física de um sistema. Os sensores químicos têm se destacado nos últimos anos, visto à sua versatilidade de aplicações no monitoramento ambiental, de processos industriais, análise de composição gasosa, medicina e outras áreas (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004; EGGINS, 2007; LOOCK; WENTZELL, 2012). Por isso, diferentes campos de pesquisa têm colaborado multidisciplinarmente com intuito de melhorar e otimizar as características desses dispositivos. Nas últimas décadas, os sensores químicos tem sido amplamente difundidos no monitoramento de gases e diferentes classes de materiais tem sido empregadas no desenvolvimento desse tipo de dispositivo (FANG; ZONG; MAO, 2018; WOELLNER et al., 2018).

2.6.1 Sensores de gases

Plataformas sensoras baseadas em materiais poliméricos, inorgânicos e carbonáceos têm sido reportadas na literatura para o monitoramento de diferentes gases tóxicos (ANDRE et al., 2018b; MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016; PERSAUD, 2005). Dentre os materiais inorgânicos, os óxidos semicondutores têm sido

extensivamente explorados para o desenvolvimento de sistemas de detecção de gases visto o seu baixo custo de produção, tamanho compacto e facilidade de integração em sistemas eletrônicos (ERANNA, 2016; KOROTCENKOV; BRINZARI; CHO, 2016; SIEBERT et al., 2020). Entretanto, uma das desvantagens da utilização desses materiais em sensores elétricos é a necessidade de altas temperaturas para a ativação dos sítios ativos (RAM; BHETHANABOTLA, 2010). Por exemplo, Guo e colaboradores empregaram filmes nanoestruturados de TiO_2 como plataforma para a detecção dos gases H_2S e SO_2 nas temperaturas de 200, 300 e 350 °C. Eles observaram que a plataforma obteve melhora na detecção dos gases quando as medidas elétricas foram realizadas a 350 °C, em comparação com as medidas realizadas em 200 °C, evidenciando assim, a direta relação entre temperatura empregada e resposta elétrica obtida (GUO et al., 2016).

Normalmente, plataformas baseadas apenas em óxidos semicondutores possuem relação direta com altas temperaturas de trabalho. Algumas propriedades como, sensibilidade, estabilidade térmica e seletividade podem ser prejudicadas quando submetidas à operação em temperatura ambiente (HUANG et al., 2016; NEMADE; BARDE; WAGHULEY, 2015). O gasto energético despendido para o aquecimento das plataformas poderia ser revertido, por exemplo, pela utilização de nanocompósitos resultantes da combinação de óxidos semicondutores e polímeros condutores. Essas estruturas híbridas têm apresentado resultados promissores no monitoramento de poluentes gasosos (GAO et al., 2008; JI; LI; YANG, 2008). Por exemplo, Andre e colaboradores reportaram um estudo comparativo da performance de plataformas sensoriais baseadas em nanofibras de óxido de zinco puro e funcionalizadas com poliestireno sulfonado (PSS) no monitoramento de baixas concentrações de amônia. Os autores observaram um melhor desempenho do material híbrido, e sugeriram que o efeito sinérgico da combinação dos materiais possibilitou a detecção seletiva da amônia em temperatura ambiente e com baixo limite de detecção (ANDRE et al., 2018). Em outro trabalho, Tung e colaboradores compararam o desempenho de duas plataformas no monitoramento de poluentes gasosos. A primeira plataforma era baseada em PEDOT puro e a segunda em PEDOT incorporado com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e líquido iônico. Os autores analisaram gases tóxicos à temperatura ambiente e perceberam que os sensores compostos por estruturas híbridas PEDOT e Fe_3O_4 apresentaram resposta ajustável e maior sensibilidade (38% superior) comparado ao sensor composto

apenas de PEDOT (TUNG et al., 2015). Deste modo, o desenvolvimento de materiais híbridos se tornou uma opção bastante viável para o monitoramento de voláteis com boa eficiência e bom desempenho em temperatura ambiente (KIM et al., 2006; TUNG et al., 2015).

2.6.2 Nariz eletrônico

Quando existe a necessidade da identificação de padrões em amostras, como é o caso do grande número de voláteis provindos de alimentos e bebidas, por exemplo, pode-se optar pela utilização de vários sensores funcionando em conjunto, em um sistema organizado e integrado (WILSON; BAIETTO, 2009). Esses sistemas são denominados Narizes Eletrônicos. Um nariz eletrônico pode ser definido como arranjo de unidades sensoriais que juntas fornecem uma resposta global sobre o analito de interesse por meio do uso de ferramentas estatísticas de processamento de dados multivariados (DI ROSA et al., 2017; FITZGERALD et al., 2017; GARDNER; BARTLETT, 1994; HAUGEN; KVAAL, 1998). Eles recebem esse nome visto a tentativa de mimetizar o nariz humano e seus processos de percepção e identificação de padrões em odores. No nariz humano, quando os receptores olfativos interagem com o analito, um pulso elétrico é gerado e conduzido pelos neurônios até o sistema límbico que identifica e classifica os odores. O nariz eletrônico tenta simular estes processos, onde no primeiro momento, ocorre interação química e física dos gases na superfície sensorial gerando recombinação eletrônica das espécies químicas presentes na superfície do material com o gás. No segundo momento, ocorre processo de transdução eletrônica, onde a modificação dos portadores de carga na estrutura do material é interpretada como um sinal elétrico (ADAMOWSKI; NADER, 2004; KOROTCENKOV, 2005). Esses sinais são processados por ferramentas estatísticas e interpretados como um padrão da amostra. A Figura 5 (PARK et al., 2019) compara como o sistema humano olfativo funciona e o processo que o nariz eletrônico utiliza.

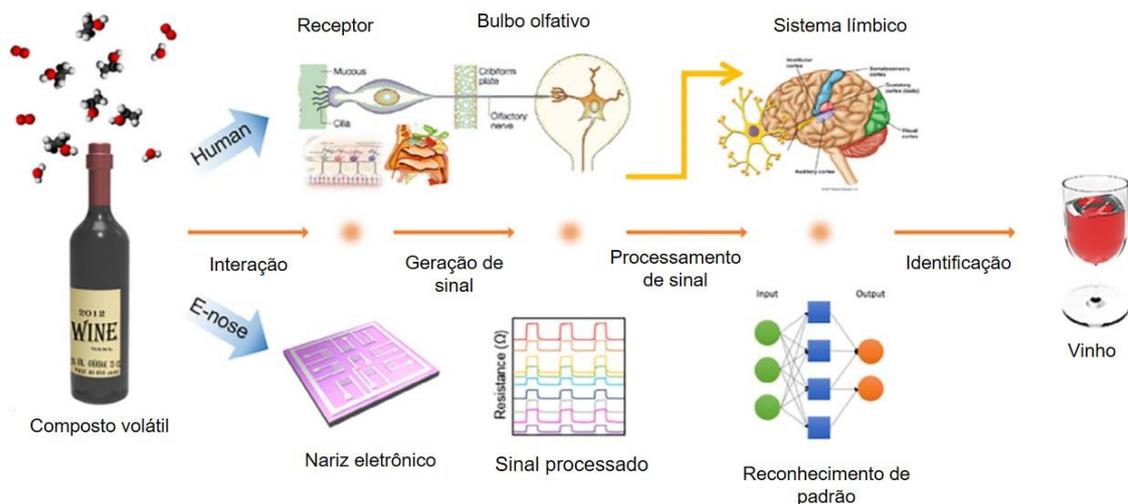


Figura 5 - Comparação do sistema olfativo humano e o simulado pelo nariz eletrônico.

Fonte: Adaptado de (PARK et al., 2019).

Esses dispositivos exigem métodos de análises de dados mais dispendiosos, visto a quantidade de dados gerados. Geralmente estes métodos podem ser agrupados em 3 categorias: 1) Análise gráfica, 2) Análise multivariada e 3) Redes neurais (HAUGEN; KVAAL, 1998). As análises gráficas são as mais simples, pois são realizadas comparações dos resultados obtidos com referências específicas. Quando os resultados se tornam complexos a utilização da técnica pode ser um empecilho. Já as técnicas baseadas nas análises multivariadas tendem a reduzir o volume de dados obtidos, através da diminuição das variáveis dos conjuntos de dados impactando, ou seja, na redução da dimensionalidade dos dados (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987). As técnicas mais empregadas são a análise de componente principal (do inglês *principal component analysis* – *PCA*) (JOLLIFE; CADIMA, 2016; NALLON et al., 2016) e análise de discriminantes canônicos (*canonical discriminant analysis* – *CDA*) (BARBERA et al., 2018). Já os métodos baseados em redes neurais podem ser divididos nas técnicas não supervisionadas e as supervisionadas (ESPOSITO et al., 2016; JIANG et al., 2016). Na técnica não supervisionada os algoritmos conseguem aprender através de seus erros e corrigi-los futuramente, necessitando de um banco de dados para o seu bom funcionamento. As técnicas supervisionadas estão associadas a um programa já estabelecido ao qual as regras serão rígidas e pré-definidas (SCHALLER; BOSSET; ESCHER, 1998).

A literatura científica tem reportado diversos narizes eletrônicos baseados em óxidos metálicos, polímeros e compósitos para monitoramento de voláteis orgânicos. Cavallari e colaboradores desenvolveram um nariz eletrônico baseado em grafeno oxidado e reduzido, óxido de cério e ciclodextrina para o monitoramento de biomarcadores da diabetes melitus, como, acetona, amônia e álcoois. Os autores perceberam que a utilização do compósito, grafeno e os outros materiais, resultou no aumento da sensibilidade da plataforma, em comparação com o sensor constituída apenas de grafeno. Segundo os autores, o resultado indica o potencial de plataformas portáteis e não invasivas para diagnósticos médicos (CAVALLARI et al., 2017). Hwang e colaboradores, desenvolveram um nariz de 6 sensores químicos baseados em óxidos metálicos (TiO_2 , Óxido de índio-estanho, SnO_2 e WO_3) depositados de diferentes maneiras sobre eletrodos. Foram analisados H_2 , CO e NO_2 , sendo que cada sensor individual apresentou respostas diferentes aos gases analisados e a análise integrada dos dados permitiu a identificação ao mesmo tempo dos analitos. Dessa forma, os autores demonstraram a viabilidade de desenvolvimento de um dispositivo sensor baseado em óxidos metálicos com alta sensibilidade e seletividade (HWANG et al., 2013).

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um nariz eletrônico baseado em plataformas híbridas utilizando nanomateriais cerâmicos e polímeros condutores, visando à detecção de compostos orgânicos voláteis.

Como objetivos específicos têm-se:

- I) Otimização dos parâmetros para obtenção de nanopartículas e nanofibras de TiO_2 ;
- II) Caracterização estrutural e morfológica dos nanomateriais obtidos;
- III) Desenvolvimento de plataformas híbridas empregando nanopartículas de TiO_2 com os polímeros PSS, PEDOT:PSS e PPY;
- IV) Desenvolvimento de plataformas híbridas empregando nanofibras de TiO_2 com os polímeros PSS, PEDOT:PSS e PPY;
- V) Caracterização elétrica dos nanocompósitos obtidos;
- VI) Avaliação da performance dos nanocompósitos na detecção de compostos orgânicos voláteis (acetona, etanol e formaldeído);
- VII) Desenvolvimento de um nariz eletrônico empregando os nanocompósitos de nanofibras.

4. METODOLOGIA

Nesse tópico serão apresentados os procedimentos experimentais para a produção das nanopartículas (NPs) e nanofibras (NFs) de TiO₂. Será discutido também o processo de preparação dos nanocompósitos baseado nas NPs e NFs de TiO₂, com os polímeros condutores, e a produção de filmes desses materiais em eletrodos interdigitados de ouro. Serão também apresentadas as caracterizações físico-química dos materiais bem como as caracterizações elétricas das plataformas desenvolvidas. Para finalizar, o processo de desenvolvimento de um nariz eletrônico e os resultados obtidos com ele na análise de diferentes VOCs serão apresentados.

4.1 Síntese de Nanopartículas deTiO₂

As nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas seguindo-se duas metodologias distintas. No primeiro momento utilizou-se a rota solvotérmica, entretanto os resultados de caracterização demonstraram que o óxido sintetizado não estava adequado para os experimentos e por isso a rota sol-gel foi empregada, conforme detalhado a seguir.

4.1.1 Rota solvotérmica

Na primeira metodologia, adotou-se a rota solvotérmica (DALMASCHIO; LEITE, 2012; NIEDERBERGER; PINNA, 2009). Para isso, foi preparada em caixa-seca uma solução estoque de 1 mol/L do butóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97% de teor) em ácido oleico (Synth, P.A.). Foi retirada dessa solução uma alíquota de 10 mL e adicionou-se 30 mL de ácido oleico, resultando em uma solução 0,25 mol/L. A solução foi mantida em um reator de aço-inox sob aquecimento a 250 °C por um período de 4 h. Em seguida, a solução foi resfriada e as nanopartículas foram lavadas com intuito de remover possíveis sub-produtos e material orgânico não reagido. Para isso, adicionou-se acetona (Synth, 99,5% de teor) e a dispersão obtida foi centrifugada por 15 minutos na velocidade de 3500 rpm. Em seguida, desprezou-se o sobrenadante e dispersou-se o precipitado em tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8% de teor). Esse processo foi realizado por mais uma vez. O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão.

4.1.2 Rota sol-gel

Na segunda metodologia, as nanopartículas de TiO_2 foram obtidas empregando-se o método sol-gel (MARTINS et al., 2017). Para isso, duas soluções foram preparadas. Em caixa seca, adicionou-se 0,7 mL de butóxido de titânio e 23 mL de álcool isopropílico (Synth, 99,5% de teor) em um béquer, submetido posteriormente à constante agitação. Em seguida, preparou-se uma solução de 0,025 g de PEG 4000 (Dinâmica, P.A.), 2 mL de álcool isopropílico e 0,5 mL de água. Essa solução foi gotejada lentamente, durante 10 minutos, na primeira solução. Em seguida, a mistura final foi mantida sob agitação por 20 minutos. A solução resultante foi submetida a tratamento térmico a 180 °C por 12 h em um reator de aço-inox. O sólido obtido foi lavado com água e mantido em dessecador para secagem à temperatura ambiente. O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

4.2 Produção de nanofibras cerâmicas de TiO_2

Nanofibras de TiO_2 foram produzidas empregando-se a técnica de eletrofiação. O processo que pode ser dividido em três etapas: i) Formulação de uma solução alcoólica de polivinilpirrolidona (PVP) e butóxido de titânio; ii) Obtenção das nanofibras eletrofiadas e iii) Tratamento térmico (calcinação) para obtenção das nanofibras cerâmicas.

Na primeira etapa, baseando-se em trabalhos anteriores (NUANSING et al., 2006), preparou-se duas soluções. A primeira contendo 1,5 mL de butóxido de titânio, 1,5 mL de álcool etílico (Synth, 99,8% de teor) e 1,15 mL de ácido acético (Panreac, P.A.) e a segunda com 0,2 g de PVP (Peso Molecular Médio 10000, Sigma-Aldrich) em 2 mL de álcool etílico. As duas soluções foram mantidas em agitador magnético separadamente por 1 h. Após isso, as soluções foram vertidas em um único frasco e a solução final foi agitada por mais 12 h à temperatura ambiente. A fim de se estudar a influência da tensão elétrica aplicada durante o processo de eletrofiação no diâmetro e morfologia das nanofibras, quatro valores de tensão foram avaliados: 7, 10, 12 e 15 kV. As outras condições empregadas foram: diâmetro da agulha de 0,8 mm, distância entre a ponta da agulha e o coletor de 10 cm, vazão de ejeção de 0,3 mL/h e umidade de 30 %. Após obtenção das

nanofibras, com o intuito de promover remoção da fase orgânica e promover a cristalização do óxido de titânio na fase anatase pura (KIM et al., 2018), empregou-se tratamento térmico a 500 °C por 4 h. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia por energia dispersiva de raios X.

4.3 Métodos de caracterização físico-químicos

Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados em termos de suas propriedades físico-químicas empregando-se as seguintes técnicas:

a) Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG): Com a técnica foi possível analisar a morfologia, tamanho e distribuição das nanopartículas e nanofibras obtidas. Para isso empregou-se o equipamento JEOL-JSM 6701F. Para determinação dos diâmetros das fibras e das nanopartículas empregou-se um software analisador de imagem (Imaje J, versão 1.47a). O diâmetro médio e sua distribuição foram determinados a partir da análise de 50 nanofibras e 50 nanopartículas.

b) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): Utilizada na análise da morfologia das nanofibras e nanopartículas. Para as análises, foi empregado o equipamento FEI Tecnai G2F20.

c) Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS): Utilizada na determinação da composição química da estrutura das camadas superficiais das nanofibras obtidas. Para as análises, empregou-se o FEI Tecnai G2F20.

d) Difratometria de raios X (DRX): Utilizada na determinação da estrutura cristalina e fase estrutural obtida. Para as análises, empregou-se o difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação de Cu K α , 30 kV e 30 mA.

4.4 Desenvolvimento de plataformas sensoriais híbridas baseadas em nanocompósitos

Para obtenção dos nanocompósitos foi realizado um estudo de otimização das concentrações dos polímeros condutores: PEDOT:PSS (Aldrich, 1,3% disperso em água), PSS (Sigma-Aldrich, 2% disperso em água), e PPY (Aldrich, 5% disperso

em água). Para isso, empregou-se massa fixa de 1 mg do material cerâmico de interesse (nanofibras ou nanopartículas de TiO₂), diferentes volumes do polímero desejado e 100 µL de álcool isopropílico. As dispersões foram feitas com o auxílio de um banho ultrassônico. O tempo de exposição ao banho foi diferente para cada material. Para não desintegrar completamente a estrutura das nanofibras empregou-se o banho por 3 minutos e para as nanopartículas 30 minutos. Em seguida, adicionou-se polímeros em volumes que começaram a partir de 2% (m/v) e aumentaram gradativamente em múltiplos de 2 (4%, 6%, etc). Medidas de impedância elétrica foram realizadas para caracterização das propriedades elétricas dos compósitos permitindo a otimização das concentrações dos polímeros. As análises foram realizadas empregando-se um analisador de impedância Solartron, modelo 1260, usando-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 1 – 10⁶ Hz, com umidade de 53 % e temperatura de 25 °C.

Para estudo das propriedades elétricas dos materiais desenvolvidos nesse trabalho, os diferentes nanocompósitos obtidos foram depositados em microeletrodos interdigitados de ouro (IDEs). Os IDEs são constituídos por substrato de vidro contendo 50 pares de dígitos com 10 µm de largura e 10 µm de espaçamento entre eles. Esses microeletrodos foram produzidos por fotolitografia no Laboratório de Microfabricação do LNNano do CNPEM (LMF/LNNano-CNPEM). Os eletrodos, preparados em triplicata, foram modificados com 3 µL das suspensões dos diferentes nanocompósitos obtidos. Em seguida, os eletrodos foram deixados em um dessecador por 24 h, para secagem do filme, e em sequência caracterizados por medidas de impedância elétrica. As medidas foram realizadas empregando-se o analisador de impedância Solartron, modelo 1260 e as mesmas condições experimentais descritas acima. O processo de modificação dos eletrodos pode ser visualizado conforme a Figura 6 demonstra.

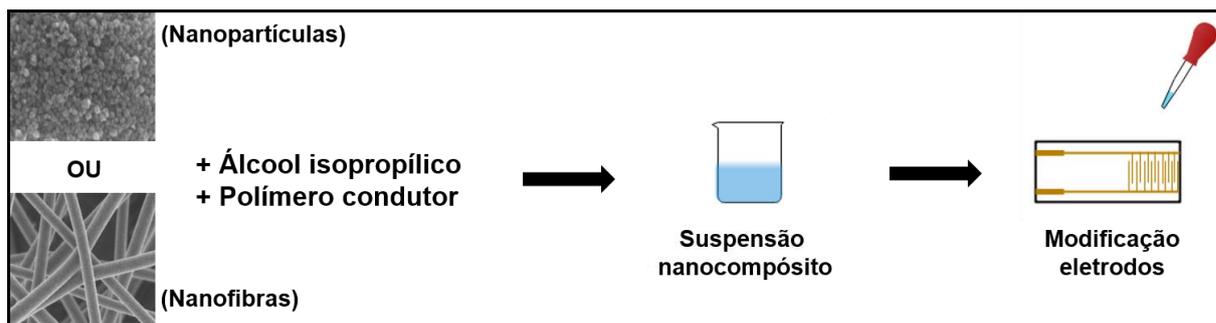


Figura 6 – Processo ilustrativo para o processo de modificação dos eletrodos com a suspensão de nanocompósito preparado.

4.5 Avaliação do desempenho das plataformas no monitoramento de VOCs

Após a otimização das concentrações dos polímeros, as composições escolhidas foram testadas para o monitoramento e detecção de VOCs. Para comparação plataformas constituídas apenas dos polímeros condutores e dos materiais inorgânicos foram também empregadas no monitoramento dos VOCs. As medidas elétricas foram realizadas em um sistema (Figura 7) que consiste em uma câmara de medida (3), onde os sensores são alocados, formando um sistema do tipo nariz eletrônico. Essa câmara está conectada a um multicomplexador (2), que é composto por um microcontrolador arduino, responsável pela interrogação individual e sequencial de cada unidade sensorial no sistema de medida, que por sua vez está conectado a um computador (4). As análises foram realizadas empregando-se um analisador de impedância Solartron (1), modelo 1260, usando-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 1 – 10⁶ Hz, tal como descrito para a caracterização elétrica. A umidade de 53 % no interior da câmara foi controlada com adição de volume fixo de solução de nitrato de magnésio [Mg(NO₃)₂] (Inlab) (WEXLER; HASEGAWA, 1954) e a temperatura foi mantida a 25 °C. As concentrações dos analitos empregadas foram de 600 ppm de acetona (Synth, 99,5% de teor) e etanol (Synth, 99,5% de teor) e 160 ppm de formaldeído (Alphatec, 40% de teor). As concentrações dos analitos foram determinadas sabendo-se o volume da câmara de medida, empregando-se volumes fixos de cada um dos solventes e esperando-se 30 min para que eles evaporassem completamente.

As medidas seguiram os seguintes passos:

- (1) Os sensores foram alocados na câmara de medida com umidade controlada de 53%. Após isso, esperou-se 30 minutos para a primeira medida sem gás;

- (2) Após isso, adicionou-se o volume de cada analito líquido e esperou-se mais 30 minutos para a próxima medida;
- (3) Realizada a medida, foi utilizado um fluxo de nitrogênio durante 5 minutos pela câmara com intuito de retirar o gás do interior da mesma;
- (4) Em seguida, sem a presença de gás na câmara, começou-se a contar os 30 minutos para dar início ao processo novamente;
- (5) As medidas foram realizadas em triplicata.

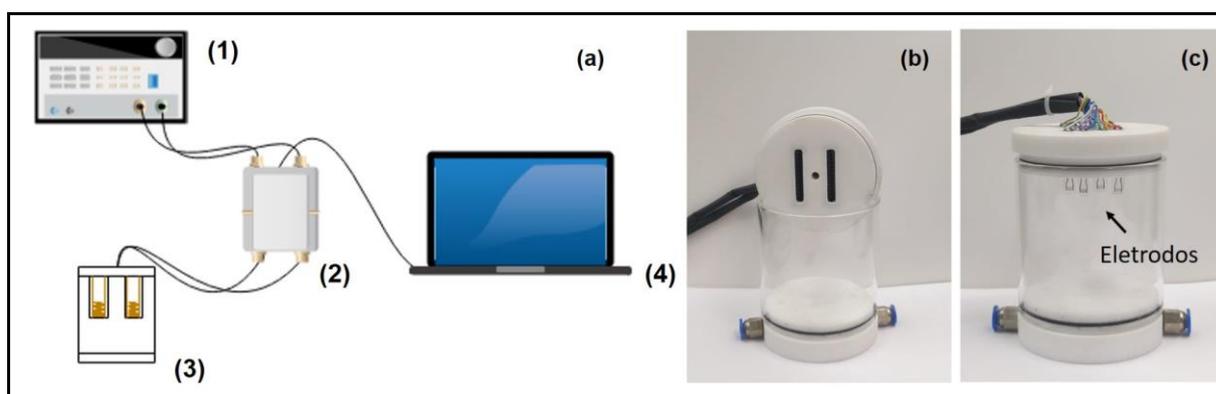


Figura 7 - (a) Ilustração do sistema de medida empregado para análise dos VOCs. Os constituintes do sistema são: (1) Analisador de Impedância Solartron, (2) Multicomplexador, (3) Câmara de medida e (4) Computador, (b) Magnificação da câmara de medida empregada e (c) Eletrodos no interior da câmara de medida.

Para avaliação e discriminação dos VOCs através das medidas realizadas com o nariz eletrônico, os resultados obtidos foram analisados empregando-se a análise de componente principal (PCA). O método consiste basicamente na redução de dimensionalidade dos dados com a máxima preservação das informações estatísticas. Isso quer dizer que o programa determina novo conjunto de variáveis através da combinação linear dos dados originais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes entre si. O método é um dos mais antigos e explorados em diversos campos de estudo (JOLLIFE; CADIMA, 2016). As combinações executadas pela ferramenta são classificadas em grupo como, por exemplo, Primeira Componente Principal (PC1) aquela que irá apresentar mais quantidade de informação relevante, Segunda Componente Principal (PC2) aquela com a segunda maior quantidade de informação importante e sucessivamente (DI NATALE et al., 2006). De forma geral, a ferramenta auxilia na correlação estatística dos dados, ou

seja, na indicação de semelhança entre as amostras analisadas (LAMPARELLI; NERY; ROCHA, 2011).

Com intuito de facilitar o entendimento, a Figura 8 demonstra um fluxograma representando o processo de produção e caracterização dos nanomateriais, bem como de preparo dos nanocompósitos e dos seus respectivos filmes, conforme discutido no capítulo.

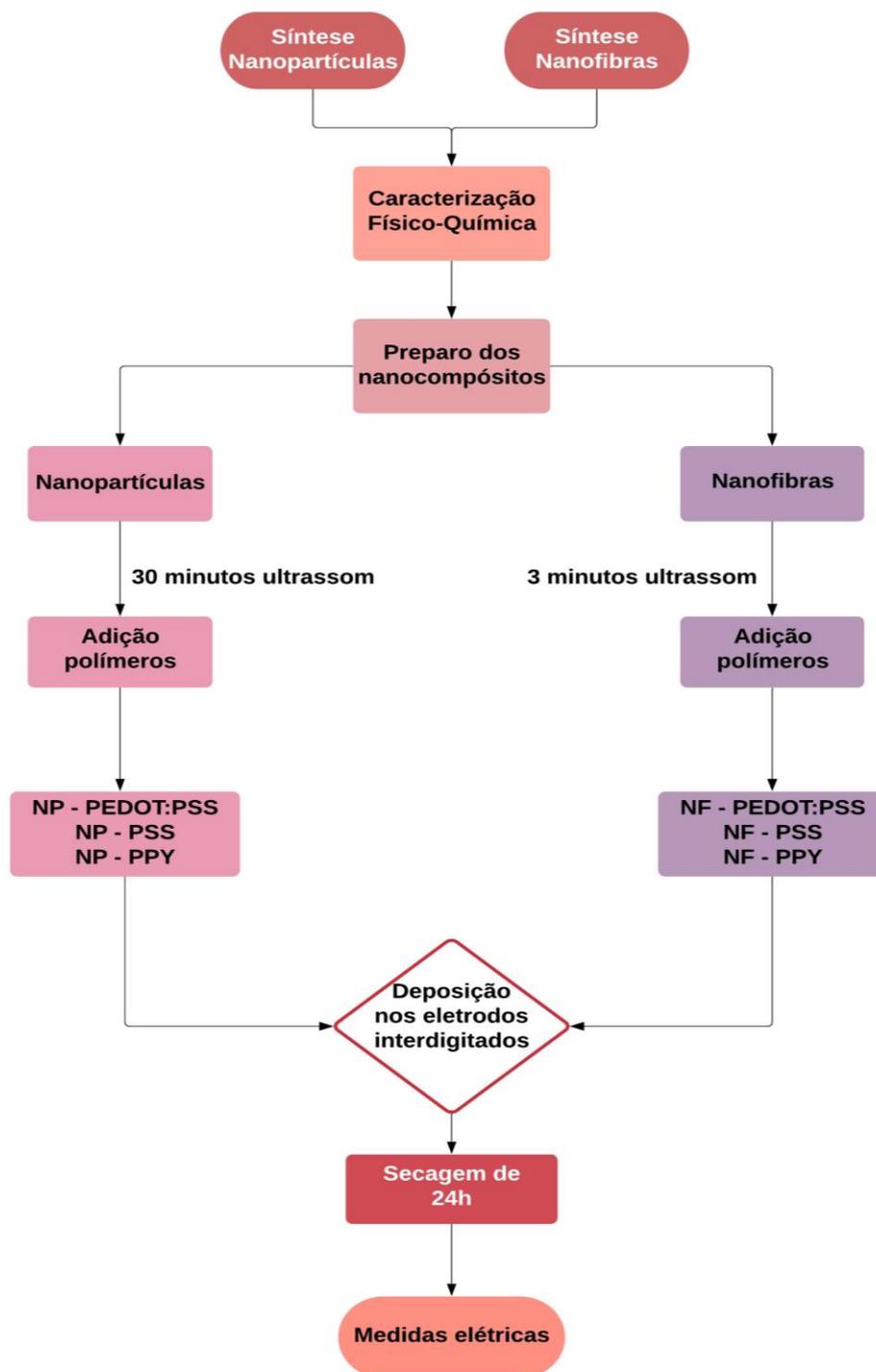


Figura 8 - Fluxograma das etapas necessárias para a obtenção das plataformas sensoriais híbridas empregadas no nariz eletrônico. O processo inicia-se com a síntese dos nanomateriais de TiO_2 , passando pelo processo de obtenção dos nanocompósitos, deposição em eletrodos interdigitados de ouro, secagem do filme e a posterior coleta das medidas elétrica através da espectroscopia de impedância.

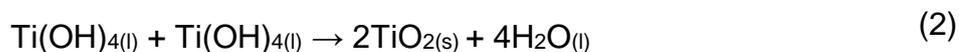
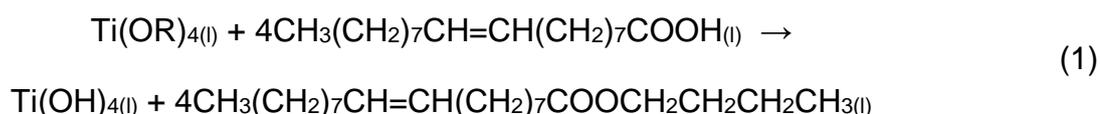
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das sínteses propostas e da preparação dos nanocompósitos. Em seguida, serão analisadas as medidas de espectroscopia de impedância com as diferentes plataformas obtidas.

5.1 Obtenção e caracterização físico-química das nanopartículas de TiO₂

5.1.1 Rota solvotérmica

Empregou-se para a síntese do TiO₂ o butóxido de titânio (alcóxido do metal, Ti(OR)₄) e o ácido oleico (ácido carboxílico de 18 carbonos, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH). O mecanismo responsável pela formação do óxido é a formação e eliminação de éster (DALMASCHIO, 2012), conforme representado a seguir pelas Reações 1 e 2.



O processo tem início com a formação de um intermediário reacional quando o oleato se liga ao butóxido de titânio, através do Ti⁴⁺, formando um complexo. Após isso, o complexo é desfeito devido a uma reação de esterificação, resultando ao final um éster e hidróxido de titânio, como apresentado na Reação 1 (DALMASCHIO; LEITE, 2012). O aquecimento contínuo do meio reacional converte o hidróxido de titânio em óxido de titânio, de acordo com a Reação 2.

No final da síntese, após a lavagem do material e dispersão em tolueno, foi possível obter uma solução coloidal. Uma alíquota da amostra foi seca e caracterizada por difratometria de raios-X, conforme está apresentado na Figura 9. Os planos de difração de raios X obtidos confirmaram a formação de óxido de titânio na fase cristalina anatase, com alta cristalinidade e pureza, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1272.

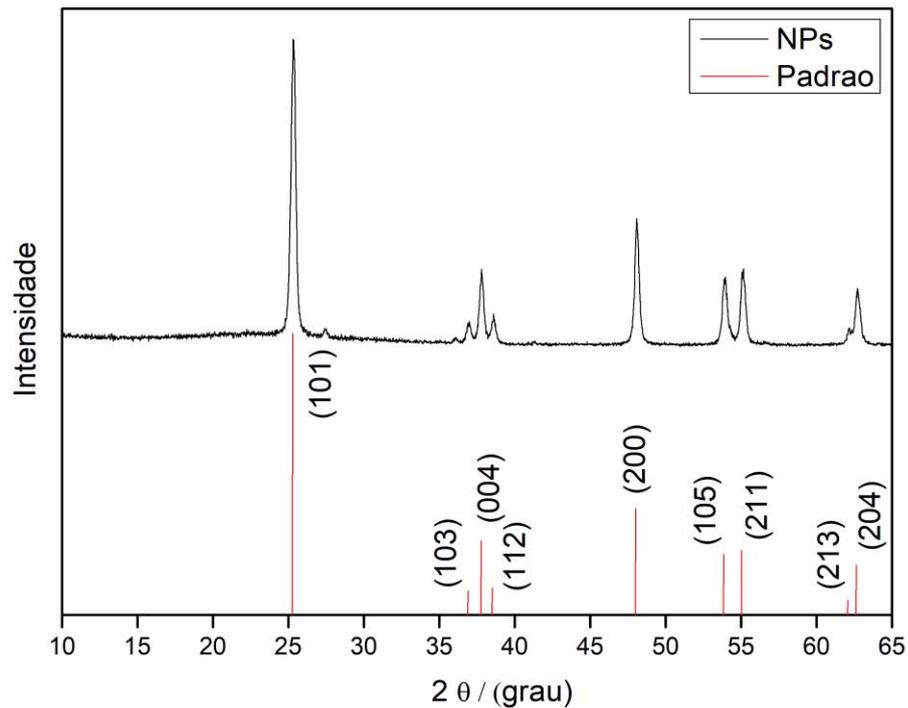


Figura 9 - Difratoograma de raios X das nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método solvotérmico.

A morfologia dos nanocristais de TiO_2 foi caracterizada por MET e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 10. Como pode ser observado, as partículas apresentam-se em escala nanométrica e possuem direção cristalográfica em um sentido preferencial, formando partículas com morfologia de nanobastonetes. Dalmaschio e Leite, discutem que esse processo de crescimento dos cristais pode ser entendido pelo processo de crescimento orientado, onde partículas mais isotrópicas, com morfologia de bipirâmides tetragonais, começam a coalescer em uma direção preferencial formando, dessa forma, um cristal alongado e com formato de nanobastões (DALMASCHIO; LEITE, 2012).

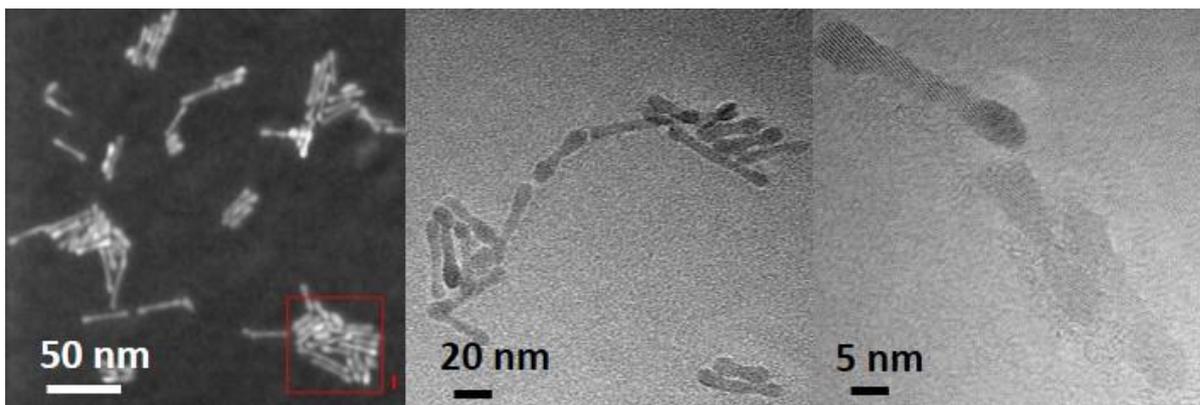


Figura 10 - Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de TiO₂ obtidas pelo método solvotérmico em diferentes magnificações.

Dessa forma, como os cristais apresentaram orientação cristalográfica, e conseqüentemente, morfologia 1D, optou-se em não utilizar o material nas etapas seguintes do trabalho. Senso assim, uma rota de síntese alternativa (método sol-gel) foi proposta visando à obtenção de nanopartículas esféricas.

5.1.2 Rota sol-gel

O método de síntese sol-gel foi o escolhido visto a facilidade de execução e os bons resultados reportados na literatura dos materiais finais obtidos (LÓPEZ et al., 2004; RAHIM; SASANI GHAMSARI; RADIMAN, 2012; YANG et al., 2017). O processo, como descrito anteriormente, consiste de duas reações consecutivas. Na Reação 3, o butóxido de titânio é hidrolisado, formando o hidróxido do metal. Em seguida, as estruturas de [Ti(OH)₄] reagem, conforme a Reação 4, em uma reação de condensação com posterior formação do óxido esperado (SIMONSEN; SØGAARD, 2010).



Após o material ser lavado e seco, o pó obtido foi caracterizado por difração de raios X (Figura 11). O padrão de difração obtido é o mesmo observado para o material obtido pela rota solvotérmica e todos os picos de difração podem ser indexados à fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272). Os planos de difração estreitos e bem definidos sugerem a alta cristalinidade das nanopartículas sintetizadas. Além disso, não foram encontrados picos de outras fases ou impurezas, indicando alta pureza do material.

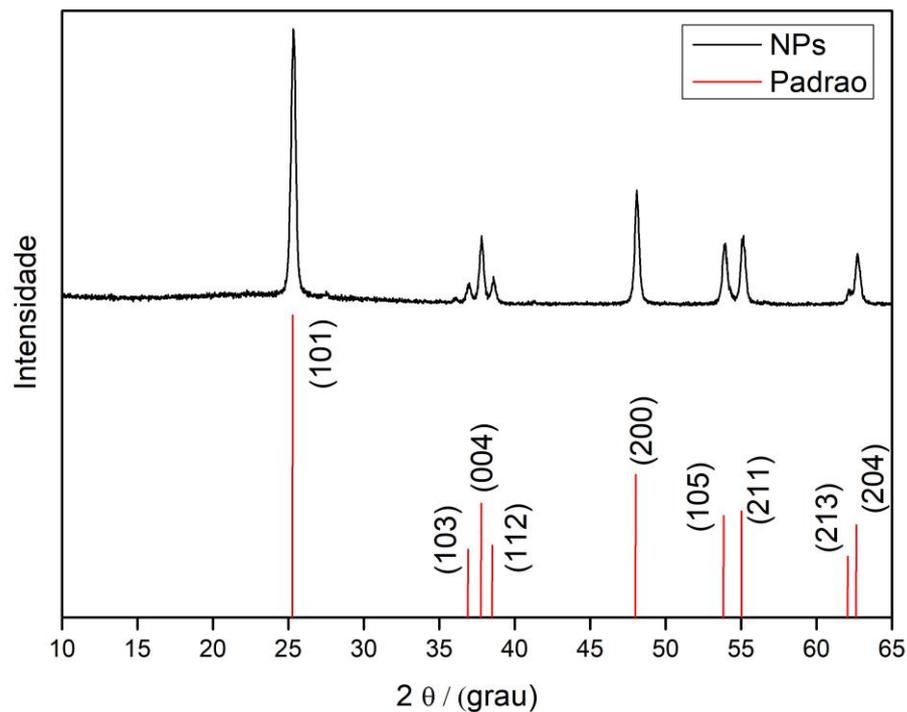


Figura 11 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método sol-gel.

Imagens de MEV-FEG (Figura 12) mostram que a ação do polietilenoglicol 4000 (PEG) foi essencial para obtenção de partículas esféricas e com diâmetro médio de 23 ± 10 nm. Resultados parecidos foram encontrados no estudo de Rahim e colaboradores (RAHIM; SASANI GHAMSARI; RADIMAN, 2012). Os autores reportam duas metodologias para a obtenção de TiO_2 , sendo uma utilizando o PEG no início da reação e a outra incorporando o PEG ao final do processo. Eles observaram que a adição do PEG no início da reação permite maior controle do tamanho das partículas e da morfologia em comparação à adição ao final da síntese (RAHIM; SASANI GHAMSARI; RADIMAN, 2012).

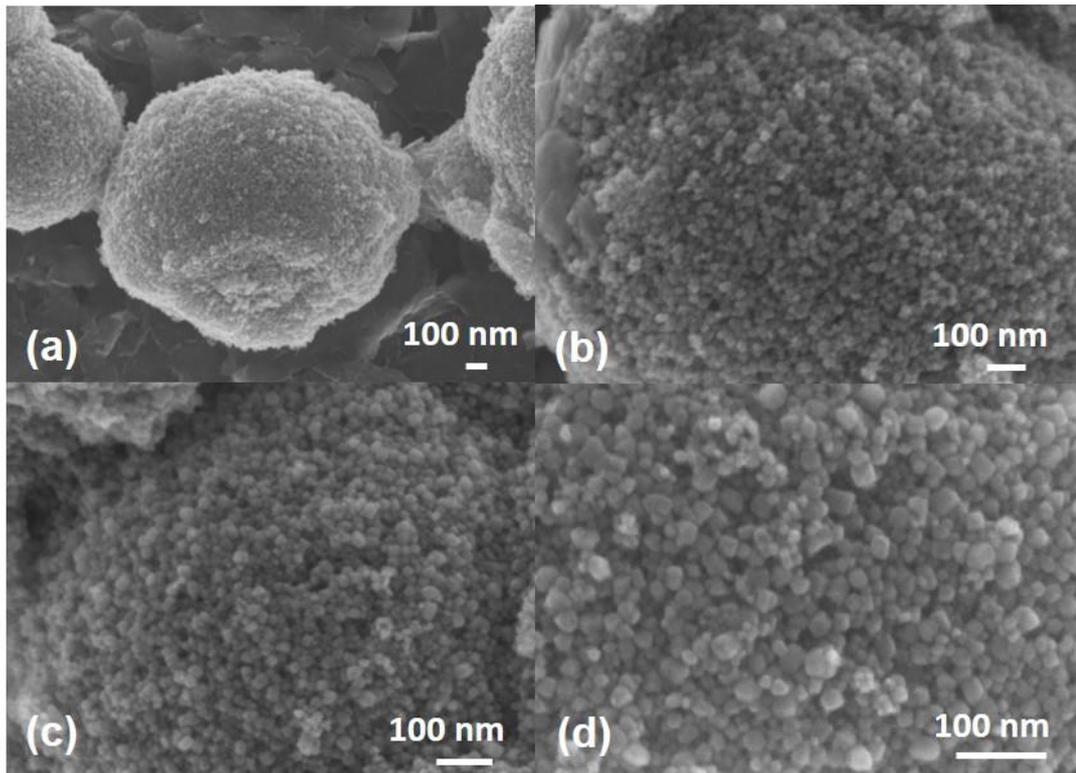


Figura 12 - Imagens de MEV-FEG das nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método sol-gel.

Como a rota de síntese pela metodologia sol-gel propiciou a obtenção de nanopartículas esféricas, o material obtido foi escolhido para dar continuidade as etapas do trabalho.

5.2 Obtenção e caracterização físico-químicas das nanofibras de TiO_2

Devido à grande versatilidade da técnica de eletrospinning, é possível se obter diferentes tipos de fibras poliméricas e cerâmicas empregando-se esse processo (WU et al., 2012). Para a obtenção das nanofibras de TiO_2 , duas soluções foram preparadas separadamente. Uma contendo PVP em álcool etílico e outra contendo butóxido de titânio, álcool etílico e ácido acético. Como mencionado anteriormente, o butóxido de titânio possui tendência de reagir rapidamente em reações do tipo hidrólise, por isso empregou-se o ácido acético, visto a sua capacidade de desacelerar a velocidade de reações do butóxido, permitindo que essas ocorram gradativamente. Nesse processo, a primeira etapa envolve a formação de um complexo com o ácido (BARBOUX-DOEUFF; SANCHEZ, 1994), como mostrado na Equação 5.



Estudos de Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia por Infra-vermelho, realizados por Bardoux-Doeuff e Sanchez, demonstram que o grupo acetato age como um ligante bidentado e se complexa ao $\text{Ti}(\text{OB})_4$, diminuindo assim a sua reatividade (BARBOUX-DOEUFF; SANCHEZ, 1994). Essa característica é extremamente importante na eletrofiação, pois a formação do gel de forma abrupta modificaria a reologia da solução, dificultando o processo e causando um possível entupimento da agulha empregada no processo de eletrofiação (DOEUFF et al., 1987; YANG et al., 2017).

Nas etapas seguintes do processo, o complexo é desfeito de forma gradual pelas moléculas de água, provindas do álcool etílico empregado. Dessa forma, as reações de hidrólise-condensação acontecem e levam a formação de uma suspensão, conforme Equação 6. Bardoux-Doeuff e Sanchez acompanharam por RMN, o processo de hidrólise do $\text{Ti}(\text{OB})_3\text{Ac}$ com D_2O e notaram que a água consegue clivar as ligações dos ligantes ao redor do titânio, formando assim ao final butanol, ácido acético e hidróxido do metal.



As duas soluções foram preparadas separadamente para garantir que os processos reacionais ocorreriam da forma esperada. Passado o tempo de 1 h as soluções foram misturadas e a solução resultante foi agitada por mais 10 h. Após o processo de agitação constante é esperado que o TiOH_4 encontre-se disperso na rede polimérica do PVP. Em seguida, adicionou-se a solução à uma seringa a qual foi acoplada ao sistema de eletrofiação. É esperado que as reações de condensação continuem acontecendo durante o processo de formação das fibras.

Um dos principais fatores que modificam a morfologia, homogeneidade e diâmetro das fibras é o grau de alongação e a aceleração do jato durante o processo de eletrofiação (PATIL et al., 2017). Por isso, o controle da tensão aplicada e, conseqüentemente, do campo elétrico resultante é extremamente importante. A utilização de uma alta tensão geralmente tende a produzir um maior grau de alongação do jato polimérico, resultando na diminuição do diâmetro médio das fibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). Sendo assim, foram avaliados os efeitos de diferentes valores de tensão sobre o processo de eletrofiação das nanofibras de

TiO₂. As fibras obtidas por eletrofiação, com diferentes valores de tensão, foram calcinadas na temperatura de 500 °C durante 4 h (conforme descrito na metodologia) e, posteriormente, analisadas por MEV-FEG.

Na Figura 13, observa-se as imagens de MEV-FEG, para as fibras obtidas nas tensões de 15 kV (Fig. 13a), 12 kV (Fig. 13b) e 10 kV (Fig. 13c) sendo perceptível a obtenção de materiais com largas distribuições de diâmetros indicando, dessa forma, a formação de estruturas com alta heterogeneidade, logo não favoráveis para aplicações em sensores. Entretanto, ao diminuir a tensão aplicada para 7 kV (Fig. 13d), observou-se a formação de nanofibras mais homogêneas, orientadas aleatoriamente, com comprimentos de vários micrômetros e diâmetro médio de 111 ± 16 nm. Os resultados corroboraram com o estudo de Basu e colaboradores, que realizaram o processo de eletrofiação para a poliacrilonitrila (PAN) aplicando uma faixa de tensão de 5 kV – 30 kV e demonstraram que valores menores de tensão produziram fibras menos dispersas em seus diâmetros (BASU; AGRAWAL; JASSAL, 2011).

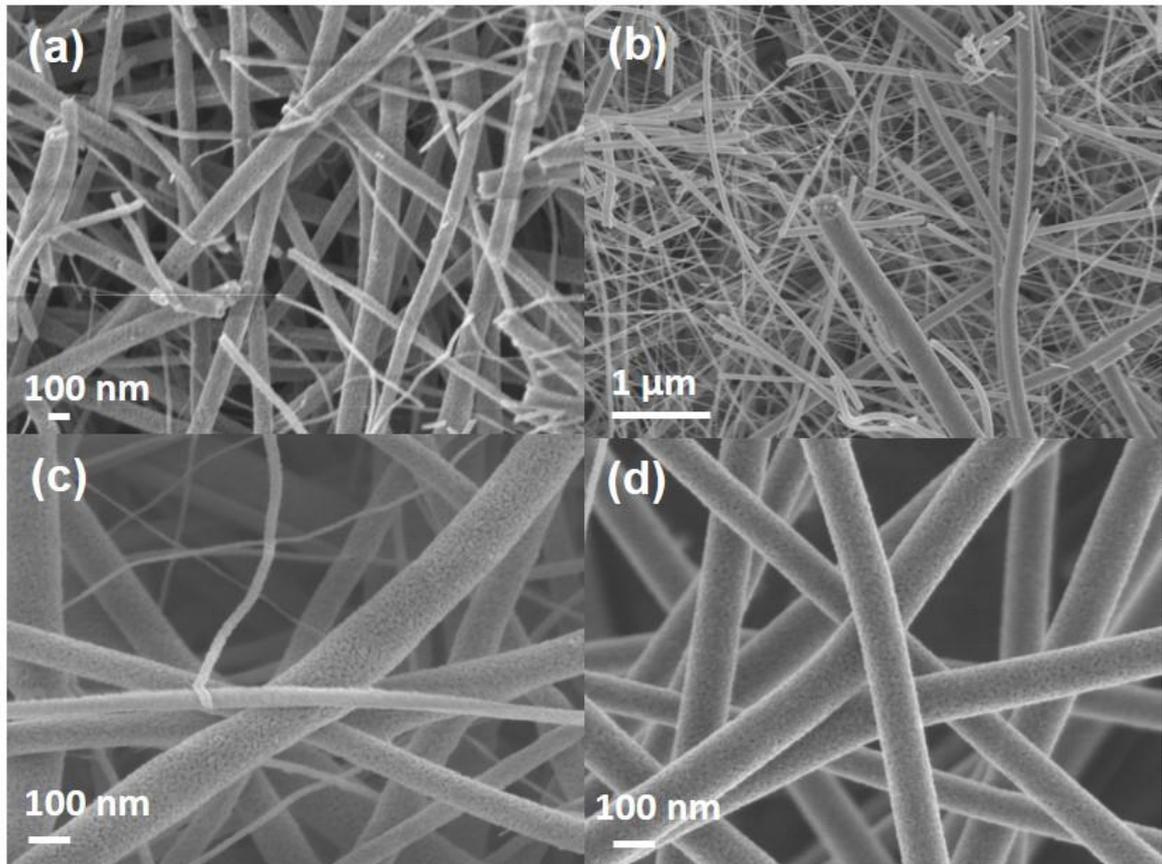


Figura 13 - Imagens de MEV-FEG das nanofibras de TiO₂ obtidas por eletrofiação empregando-se tensões (a) 15 kV, (b) 12 kV, (c) 10 kV e (d) 7 kV.

As nanofibras eletrofiadas, com tensão de 7 kV, também foram caracterizadas por MET, como ilustrado na Figura 14 (a-c). As imagens obtidas mostraram claramente que as nanofibras são compostas por várias nanopartículas coalescentes e compactadas. A estrutura de nanofibras formadas por nanopartículas permite uma melhor transferência de elétrons através dos nanocristais, quando comparada com nanopartículas dispersas, favorecendo a resposta na detecção de gases (ANDRE et al., 2018a; XU et al., 2018a). Através da imagem de MET de alta resolução (Figura 14d) é possível confirmar a presença do plano preferencial (101) típico da fase anatase (SINGH et al., 2017).

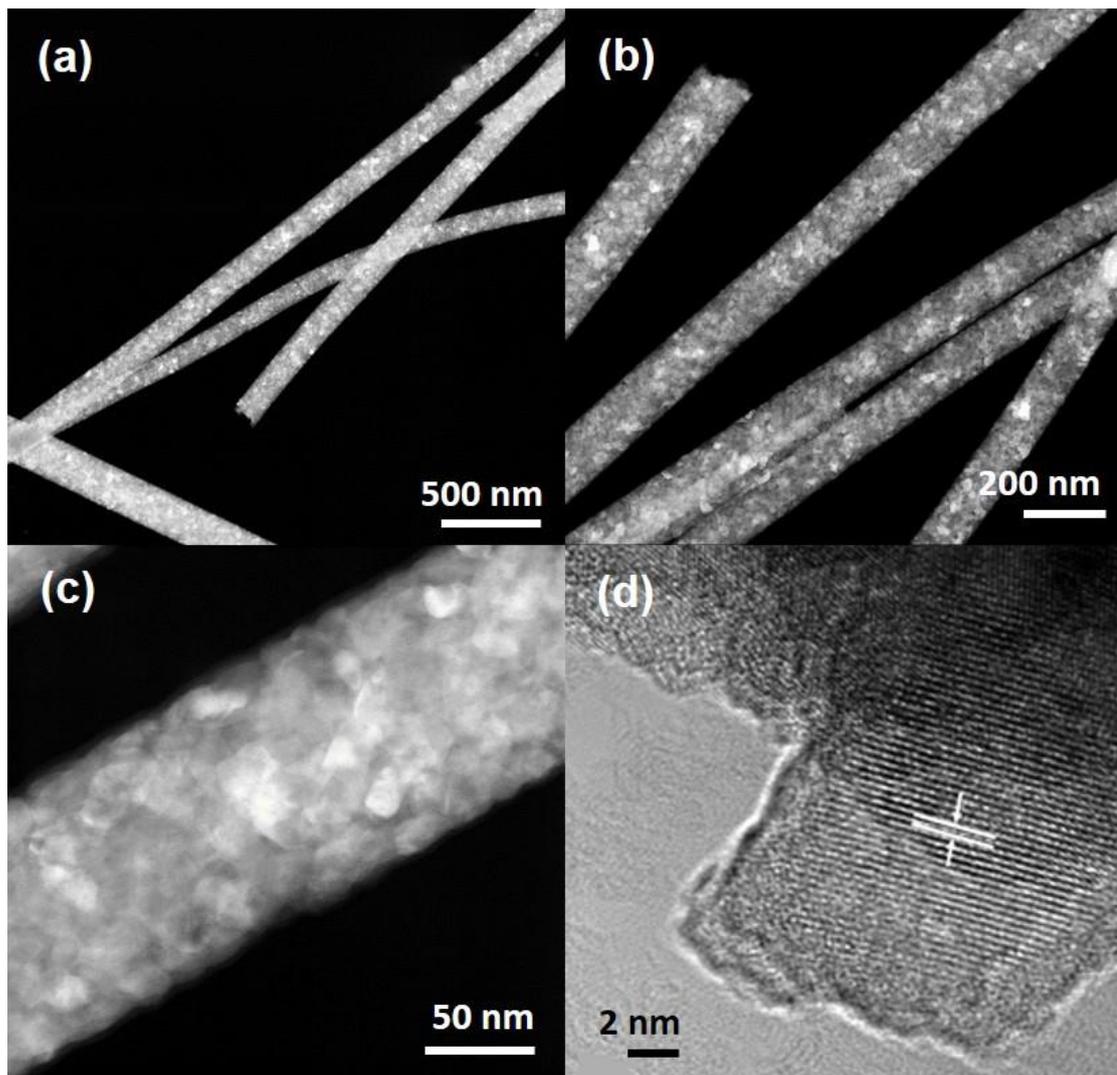


Figura 14 - (a – c) Imagens de MET das nanofibras de TiO_2 em diferentes magnificações e (d) Imagem de MET de alta resolução das nanofibras, indicando a distância entre os planos cristalinos.

Para analisar a constituição das nanofibras obtidas empregou-se a técnica de Espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS), como ilustrado na Figura 15. Percebe-se a presença de picos intensos referentes aos elementos oxigênio e titânio, indicando assim, que esses elementos são os constituintes majoritários das fibras produzidas. O pico referente ao Si é devido ao porta amostra empregado para análise do material.

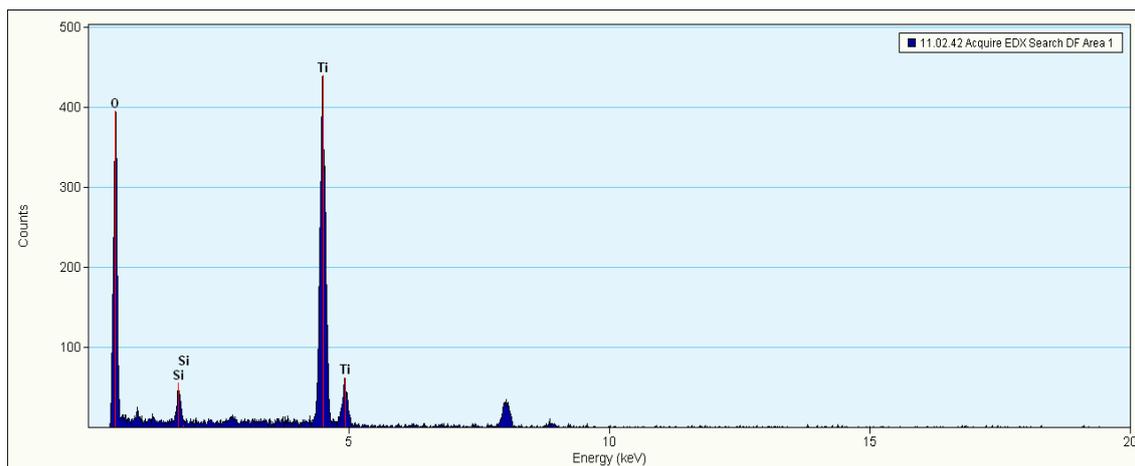


Figura 15 - Espectro de EDS para as nanofibras de TiO_2 .

A estrutura cristalina das nanofibras foi analisada por DRX, conforme ilustrado na Figura 16. Todos os picos de difração observados podem ser indexados à fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272) do óxido de titânio. Adicionalmente, não foram observados picos referentes às impurezas ou mesmo fases indesejadas, cujos resultados corroboram com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As mesmas características foram encontradas por Kim *et al.* no seu processo de calcinação à 500 °C das nanofibras de TiO_2 . Os autores observaram que nessa temperatura a fase cristalina obtida foi anatase pura e sem indicações de contaminantes (KIM et al., 2018).

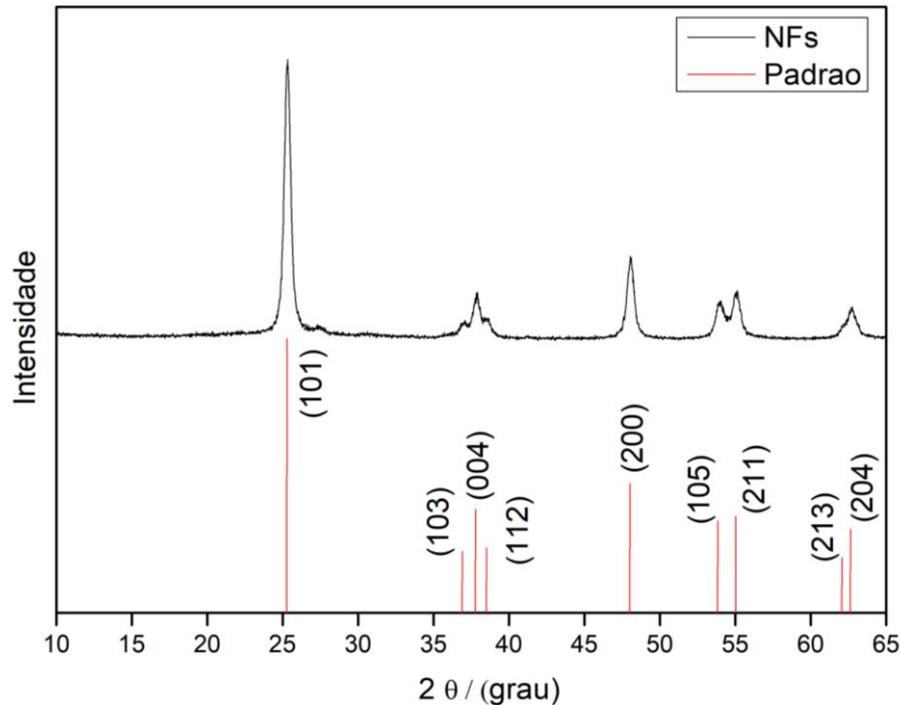


Figura 16 - Difratoograma de raios-X das nanofibras de TiO₂.

Com base nas caracterizações apresentadas, pode-se verificar que as nanofibras foram obtidas com sucesso, possibilitando a sua aplicação para o desenvolvimento das plataformas híbridas.

5.3 Estudo das Propriedades Elétricas das plataformas produzidas

Com intuito de se investigar as propriedades elétricas das nanopartículas e nanofibras de TiO₂ sintetizadas, medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas após a deposição dos nanocompósitos em IDEs. Todas as medidas foram feitas a 25 °C e em atmosfera de 53 % de umidade relativa. Os resultados, apresentados na Figura 17, demonstram que as nanopartículas apresentam resistência elétrica maior do que as nanofibras. Essa característica possivelmente pode ser associada a diferença de morfologia que os materiais apresentam, pois como as nanofibras são constituídas de partículas coalescidas em uma estrutura contínua e homogênea, conforme pode ser observado na Figura 14, espera-se que a capacidade de mobilidade de elétrons em sua estrutura cristalina seja facilitada, visto que o coeficiente de difusão eletrônico para estruturas do tipo das nanofibras são maiores quando comparado as estruturas de nanopartículas (ARCHANA et al.,

2009; JOSHI et al., 2010). Dessa forma, supõe-se que as melhores propriedades elétricas devem ser observadas para esse material.

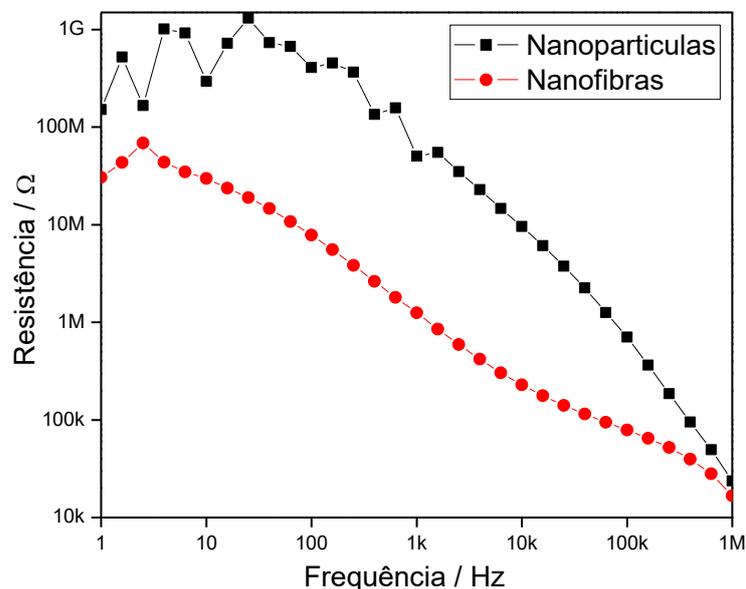
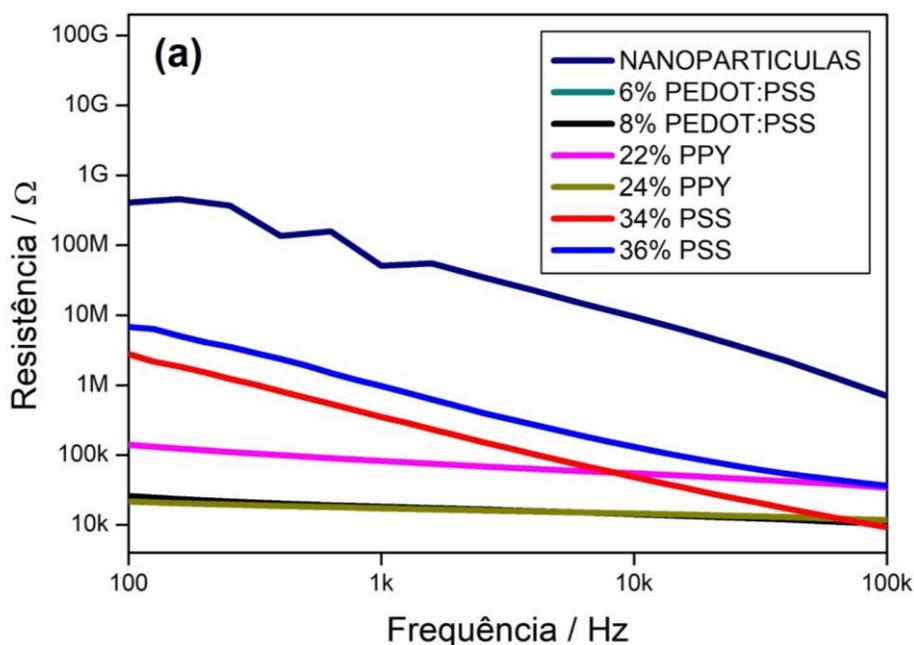


Figura 17 - Comparação das medidas elétricas de resistência elétrica vs frequência de filmes puros de nanopartículas e nanofibras de TiO_2 . Para as medidas empregou-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 1 – 10^6 Hz, em umidade de 53 % e temperatura de 25 °C.

Objetivando a melhora do desempenho dos nanomateriais obtidos frente à detecção de voláteis orgânicos à temperatura ambiente, as nanopartículas e nanofibras de TiO_2 foram funcionalizadas com polímeros condutores. O primeiro passo foi definir o melhor solvente para formação desses compósitos e para isso, foram testados três solventes: acetona, água e álcool isopropílico. Foram preparadas suspensões contendo 1 mg de cada material inorgânico e 100 μL de cada solvente, empregando-se o banho ultrassônico de suporte. Observando a estabilidade que as suspensões dos óxidos inorgânicos obtiveram com o álcool isopropílico, optou-se em escolhê-lo como solvente.

O segundo passo foi otimizar a concentração de polímero condutor em relação à resposta elétrica, e para tal, preparou-se os nanocompósitos fixando-se a massa de material inorgânico e modificando-se as concentrações de PEDOT:PSS, PPY e PSS. Os valores partiram de 2% (m/v) e aumentaram gradativamente em

múltiplos de 2 (4%, 6% etc). Para cada concentração depositou-se os nanocompósitos em eletrodos interdigitados e realizou-se medidas de impedância em ar. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C com umidade relativa de 53 %. Considerando que buscava-se plataformas resistivas, foram utilizadas aquelas que apresentaram os menores valores de resistência elétrica em comparação com os valores apresentados pela nanofibras e nanopartículas de TiO₂ individualmente. Os valores finais da concentração dos polímeros nas plataformas para o PEDOT:PSS foram de 6% e 8% (m/v), para o PPY de 22% e 24% (m/v) e para o PSS de 34% e 36% (m/v). Os gráficos de resistência elétrica *versus* frequência para essas plataformas otimizadas são mostrados na Figura 18 (a) nanopartículas e (b) nanofibras. Os resultados apresentados são valores médios entre a triplicatas das mesmas plataformas. Como pode-se observar, os valores de resistência elétrica tanto para os nanocompósitos de NPs quanto para de NFs, ao longo de todo intervalo de frequência avaliado, são menores do que os valores apresentados para os materiais inorgânicos puros de TiO₂. Assim, fica demonstrada a contribuição dos polímeros adicionados e a viabilidade em se aplicar os materiais híbridos como sensores resistivos nos processos de monitoramento dos gases em temperatura ambiente.



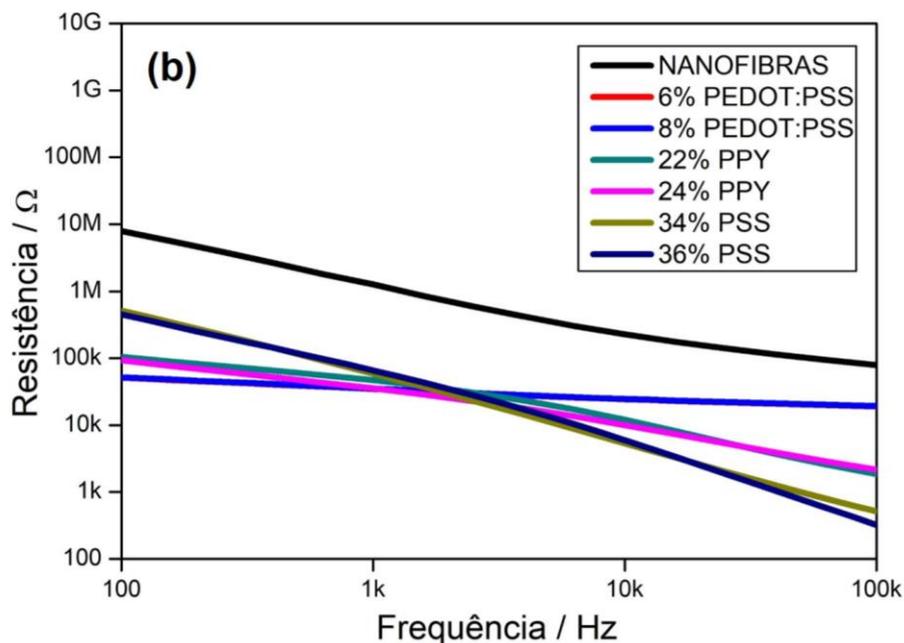


Figura 18 - Medidas em temperatura ambiente da resistência elétrica vs frequência para as unidades sensoriais compostas por eletrodos interdigitados de (a) nanopartículas e (b) nanofibras de TiO_2 pura e seus correspondentes nanocompósitos com as concentrações otimizadas de PEDOT:PSS, PSS e PPY. Para as medidas empregou-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 100 – 100K Hz, em umidade de 53 % e temperatura de 25 °C.

Com intuito de se explorar o comportamento das plataformas na presença de VOCs, empregou-se como analito modelo a acetona. A Figura 19 apresenta a variação de resistência elétrica das seis plataformas híbridas, das plataformas constituídas apenas com os polímeros condutores empregados, nanofibras e nanopartículas de TiO_2 . Percebe-se que os polímeros condutores e os materiais inorgânicos puros apresentam pequena variação de resistência com a adição da acetona, entretanto percebe-se que as plataformas de nanocompósitos apresentaram variações maiores, destacando-se as plataformas baseadas nos nanocompósitos de nanofibras. A variação da resistência é definida como $\Delta R = R_x - R_0$, onde R_x é a resistência na presença do gás e R_0 é a resistência inicial apenas no ar. Visto as maiores variações de resistência elétrica apresentadas pelas plataformas compostas por nanofibras, optou-se por empregar os nanocompósitos contendo nanofibras para compor o nariz eletrônico, com a expectativa de aumentar a sensibilidade do sistema.

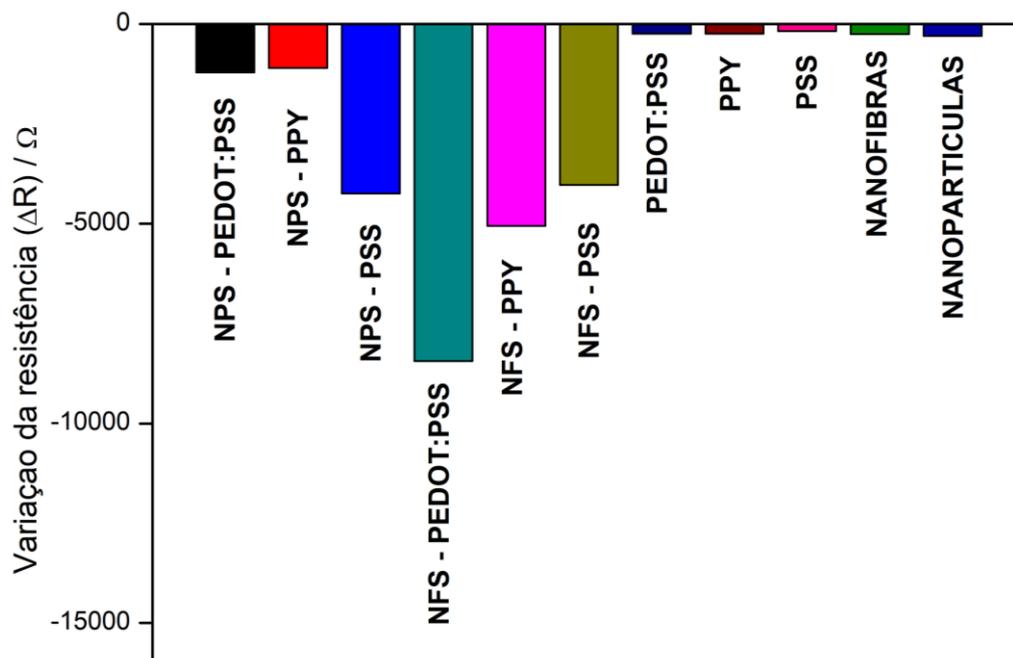


Figura 19 - Gráfico da variação da resistência elétrica (ΔR) das plataformas híbridas de NPs e NFs de TiO_2 modificadas com os polímeros condutores, plataformas constituídas apenas de PSS, PEDOT:PSS, PPY, nanopartículas e nanofibras de TiO_2 no monitoramento de acetona em temperatura ambiente e umidade de 53%.

5.4 Desempenho do conjunto de sensores na análise de VOCs

Empregando-se apenas as plataformas de nanofibras, medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na presença de três VOCs: etanol, acetona e formaldeído. Para essa etapa as medidas com cada analito foram realizadas separadamente. Como todos os sensores foram preparados e analisados em triplicata, um grande volume de gráficos Z' versus Z'' (Nyquist) foi gerado, logo optou-se por não apresentar todos individualmente.

O processo, de forma geral, pode ser descrito conforme ilustrado na Figura 18. No primeiro momento foram analisadas 3 unidades de cada plataforma (3 plataformas de nanofibras e PEDOT:PSS, 3 plataformas de nanofibras e PSS e 3 plataformas de nanofibras e PPY). Essas plataformas então foram alocadas na câmara de medida e realizou-se as coletas das medidas elétricas para cada gás, conforme indicado na Figura 20. O primeiro analito foi o etanol, seguido pela acetona e por último o formaldeído. Ao final, foram gerados todos os gráficos Nyquist e os valores médios dos resultados de resistência elétrica obtidos em 10 kHz (visto que

foi a frequência onde as plataformas apresentaram maior ΔR , portanto maior sensibilidade) foram analisados empregando-se a técnica PCA.

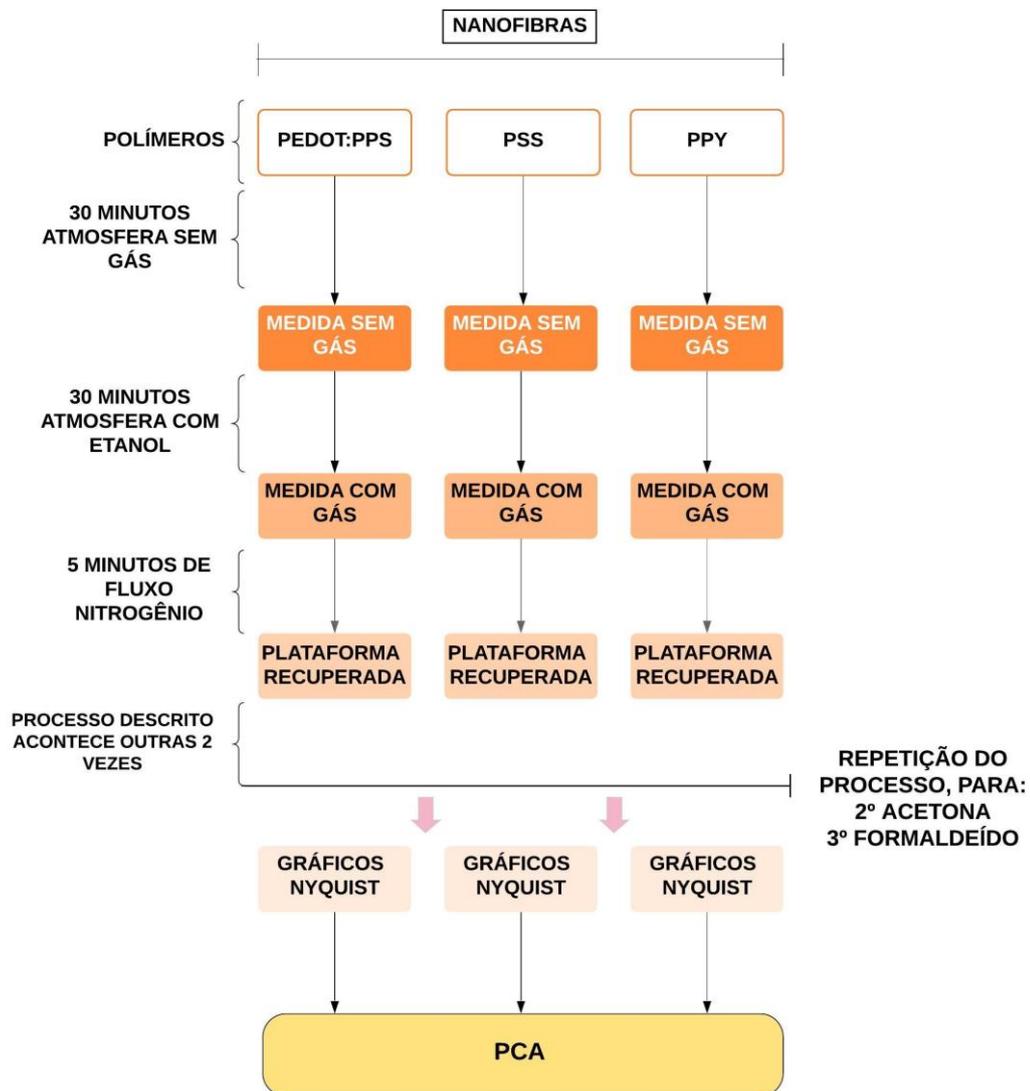


Figura 20 - Fluxograma das etapas de sensoriamento dos analitos gasosos empregando as plataformas compósitas. Processo realizado em triplicata primeiramente para o etanol, seguido da acetona e formaldeído. Os dados finais foram analisados por PCA.

Percebe-se pela Figura 21 que o nariz eletrônico foi capaz de distinguir satisfatoriamente os VOCs empregados. Cada gás analisado foi separado em um quadrante diferente do gráfico, pois percebe-se que não há sobreposição dos pontos referentes aos diferentes analitos e nota-se proximidade entre os pontos das

triplicatas de cada grupo. A separação é efetiva, pois percebe-se o etanol com PC1 e PC2 positivo, a acetona PC1 positivo e PC2 negativo e o formaldeído com o PC1 e PC2 negativos, configurando-se quadrantes diferentes. Com a variância dos dados de 97,93% concentrados em PC1 + PC2, conclui-se que os resultados empregados para compor o gráfico tiveram alta correlação e a técnica estatística foi bastante relevante para a análise desejada.

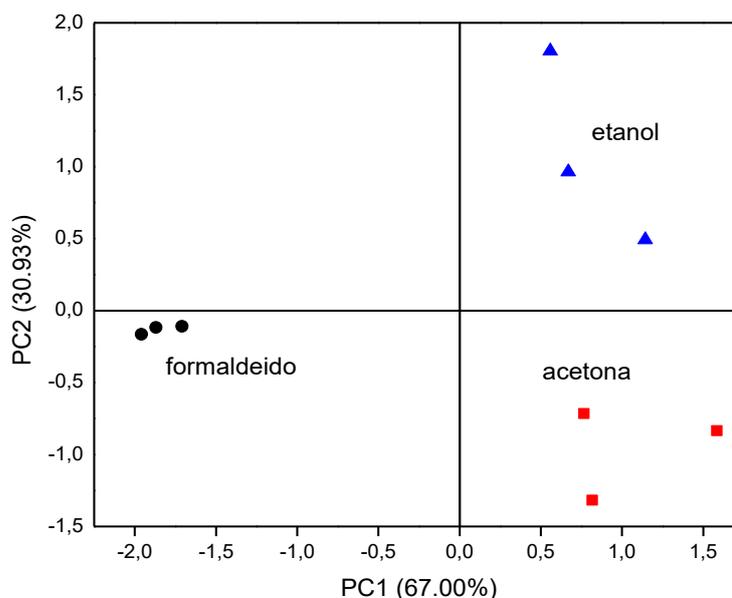


Figura 21 - Gráfico de PCA para amostras de acetona, etanol e formaldeído usando-se valores médios da resistência elétrica, medidos a 10 kHz, para o nariz eletrônico baseado nos nanocompósitos de nanofibras com os polímeros condutores.

Analisando-se as respostas dos gases na presença das plataformas, percebe-se que quase todos eles diminuíram a resistência elétrica das unidades individuais, conforme a Figura 22 demonstra. Resultados parecidos são reportados no monitoramento de gases redutores com plataformas baseadas em TiO_2 . Chen e colaboradores, produziram sensores compostos de filmes de TiO_2 para o monitoramento de acetona, etanol, formaldeído, dentre outros gases, na temperatura de trabalho de 370 °C, e notaram que a plataforma empregada apresentou diminuição na resistência em contato com os analitos (CHEN et al., 2017). Comparando-se as plataformas baseadas nos nanocompósitos com os polímeros e óxidos separadamente, percebe-se que a união das características dos materiais (polímeros condutores e óxidos metálicos) propiciou o desenvolvimento de sensores com maior sensibilidade aos gases analisados.

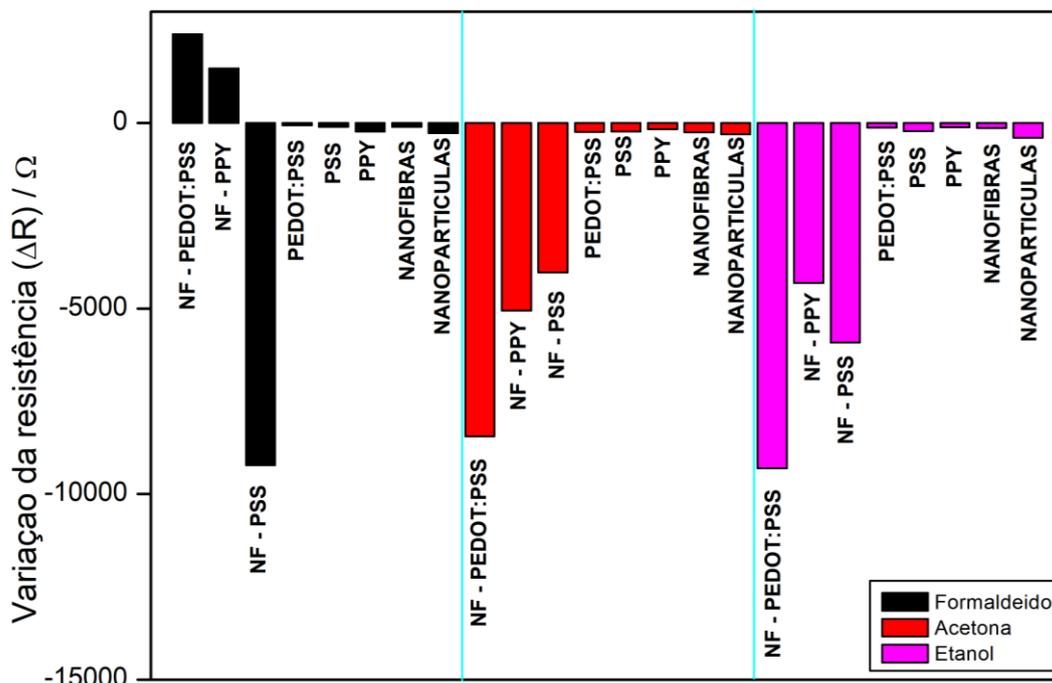


Figura 22 - Variação da resistência elétrica das plataformas baseadas em nanocompósitos de nanofibras de TiO_2 na presença dos VOCs analisados.

A variação de resistência encontrada é bastante importante para a compreensão do mecanismo responsável pela detecção dos gases, visto que esse é um aspecto importante a ser considerado nos processos de sensoriamento. As modificações das propriedades elétricas observadas estão diretamente relacionadas com as interações que os gases realizam com a superfície das plataformas (ADAMOWSKI; NADER, 2004; KOROTCENKOV, 2007). Normalmente, quando a plataforma sensorial é composta por mais de uma fase como, por exemplo, óxido semiconductor e polímero condutor, o mecanismo responsável pelos processos de sensoriamento são bastante complexos, visto que cada fase irá interferir no mecanismo final (LEE; SUH; JANG, 2019). Entretanto, o mecanismo, de forma genérica, é resultado de processos de adsorção e dessorção das moléculas gasosas na superfície dos materiais sensores, resultando em mudanças de resistência elétrica (BÂRSAN; HUEBNER; WEIMAR, 2020). No primeiro momento as espécies gasosas podem ser adsorvidas na superfície do material através de dois processos: fisiossorção e quimiossorção. A fisiossorção ocorre através de interações fracas, facilmente desfeitas. Já a quimiossorção está relacionada à formação de ligações químicas das espécies gasosas com os átomos da superfície do material (MERCANTE et al., 2019). A mudança de resistência observada após a adsorção é

resultado das interações na superfície e a transferência de carga entre as espécies. Após o sensor ser exposto ao ar ou ambiente inerte as moléculas gasosas tendem a realizar a dessorção e, após isso, a resistência elétrica é recuperada aos valores iniciais (LOOCK; WENTZELL, 2012).

6. CONCLUSÕES

Com a rota de síntese utilizada foi possível obter nanopartículas de TiO₂ com morfologia esférica, diâmetro médio de 23 ± 10 nm e fase cristalina anatase. A otimização dos parâmetros da eletrofiliação permitiu que fibras de TiO₂ homogêneas pudessem ser obtidas em diâmetro médio de 111 ± 16 nm e na fase anatase. Dessa forma, os materiais cerâmicos puderam ser empregados na obtenção de plataformas híbridas com os polímeros condutores PEDOT:PSS, PSS e PPY.

Empregando-se as medidas elétricas percebeu-se a correlação da mobilidade eletrônica nas estruturas de nanofibras e de nanopartículas, e o possível desempenho que esses materiais teriam nos processos de sensoriamento dos VOCs. As medidas de resistência elétrica dos materiais inorgânicos puros demonstraram que para os processos de sensoriamento à temperatura ambiente seria necessária a funcionalização desses materiais com polímeros condutores. Empregando-se medidas elétricas de impedância foi possível otimizar as concentrações dos polímeros de forma a obter o melhor desempenho das plataformas em temperatura ambiente. Os sensores de nanofibras com o PEDOT:PSS, PSS e PPY apresentaram maiores variações de resistência elétrica quando em contato com a acetona em comparação das plataformas de nanopartículas, evidenciando assim, que aquelas poderiam ser empregadas de forma a obter maior sucesso no desenvolvimento do nariz eletrônico. Comprovou-se através das medidas de impedância que as plataformas baseadas nos compósitos apresentaram melhor desempenho do que as plataformas constituídas apenas dos materiais separadamente, evidenciando o benefício obtido com a utilização do nanocompósito.

O nariz eletrônico idealizado baseado nos conjuntos de sensores de nanofibras e polímeros condutores apresentaram desempenhos satisfatórios, levando a discriminação total dos VOCs analisados. Os resultados encontrados com o PCA demonstram grande correlação dos dados empregados no mesmo grupo de gases, com separação completa dos analitos em diferentes quadrantes e variância dos dados de 97,93% concentrados no Primeiro Principal componente e Segundo Principal Componente. Deste modo, os resultados indicam o potencial uso do sistema no monitoramento e discriminação de diferentes concentrações de acetona, etanol e formaldeído.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Sabe-se que gases oxidantes podem apresentar danos à saúde humana tanto quanto os gases redutores, logo a utilização das plataformas no monitoramento, por exemplo, de óxidos nítricos e compostos halogenados pode ser bastante interessante;
2. Investigação da utilização de polímeros com grupamentos e funcionalidades distintas, objetivando a modulação nos processos de interação com gases diferentes e possível melhora na sensibilidade do dispositivo final;
3. Emprego de eletrodos flexíveis para desenvolvimento de plataformas alternativas e com diferentes aplicações; bem como a miniaturização do sistema objetivando a diminuição de custo para obtenção e funcionamento;
4. Estudo detalhado dos mecanismos de detecção dos voláteis;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOVICH, H. Introduction to composite materials. In *Stability and Vibrations of Thin Walled Composite Structures*, Woodhead Publishing, 2017.
- ADAMOWSKI, J.; NADER, G. *Sensores: Tecnologias e Aplicações*. São Paulo: Assessoria, AlphaMidia Fonográfica, 2004.
- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 7, 2004.
- ALMARAZ, M., EDITH B., CHAO W., JUSTIN T., STEPHEN C., IAN F., & BENJAMIN Z. H. Agriculture is a major source of NO_x pollution in California. *Science Advances*, v. 4, n. 1, 2018.
- AN, G. W., MAHADEO A. M., WEON-SIK C., HYUN G. K., MIN C., & JUM S. J. Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of the hydrothermally-deposited TiO₂ nanorod arrays: Effects of the light trapping and optimum charge transfer. *Applied Surface Science*, v. 440, 2018.
- ANBARASU, M., ANANDAN, M., CHINNASAMY, E., GOPINATH, V. & BALAMURUGAN, K. Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe₃O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 135, 2015.
- ANDRE, R. S., DONGWOOK, K., QIUCHEN, D., WEI, Z., CORREA, D. S., MATTOSO, L. HC., & YU, L. Sensitive and selective NH₃ monitoring at room temperature using ZnO ceramic nanofibers decorated with poly (styrene sulfonate). *Sensors*, v. 18, n. 4, 2018.
- ANDRE, R. S., SANFELICE, R. C., PAVINATTO, A., MATTOSO, L. HC, & CORREA, D. S. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. *Materials & Design*, v. 156, 2018.
- ARCHANA, P. S., R. JOSE, C. VIJILA, & S. RAMAKRISHNA. Improved electron diffusion coefficient in electrospun TiO₂ nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 52, 2009.
- ATKINS, P., & OVERTON, T. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.
- BAI, J., & BAOXUE, Z. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, 2014.
- BANICA, F. G. *Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- BARBERA, S., TARANTOLA, M., SALA, G. & NEBBIA, C. Canonical discriminant analysis and meat quality analysis as complementary tools to detect the illicit use of dexamethasone as a growth promoter in Friesian bulls. *The Veterinary Journal*, v. 235, 2018.
- BARBOUX-DOEUFF, S., & SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. *Materials research bulletin*, v. 29, n. 1, 1994.

BÂRSAN, N., HUEBNER, M. & WEIMAR, U. Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: Impact on transduction. In *Semiconductor gas sensors*. Woodhead Publishing, 2020.

BASU, S., ASHWINI, K. A. & MANJEET, J. Concept of minimum electrospinning voltage in electrospinning of polyacrylonitrile N, N-dimethylformamide system. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, n. 2, 2011.

CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2000.

CALZADA, L. A., LOUIS, C., WAN HAN, C., ORTALAN, V. & ZANELLA, R. Au-Ru/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea: Relevant synthesis parameters to obtain bimetallic particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 264, 2020.

CARP, O., HUISMAN, C. L. & RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, v. 32, n. 1-2, 2004.

CARPENTER, M. K., MOYLAN, T. E., KUKREJA, R. S., ATWAN, M. H. & TESSEMA, M. M. Solvothermal synthesis of platinum alloy nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 20, 2012.

CAVALLARI, M. R., BRAGA, G. S., SILVA, M. FP., IZQUIERDO, J. E., PATERNO, L. G., DIRANI, E. A., KYMISSIS, I. & FONSECA, F. J. A hybrid electronic nose and tongue for the detection of ketones: Improved sensor orthogonality using graphene oxide-based detectors. *IEEE Sensors Journal*, v. 17, n. 7, 2017.

CHEN, N., YUXIU, L., DONGYANG, D., XU, L., XINXIN, X., XUECHUN, X., & YUDE, W. Acetone sensing performances based on nanoporous TiO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 238, 2017.

CHEN, X., & SELLONI, A. Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, 2014.

CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L. & O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, v. 104, n. 9, 2004.

DALMASCHIO, C. J. *Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais*. 2012.

DALMASCHIO, C. J., & LEITE, E. R. Detachment induced by Rayleigh-instability in metal oxide nanorods: insights from TiO₂. *Crystal growth & design*, v. 12, n. 7, 2012.

DALMASCHIO, C. J., RIBEIRO, C. & LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*, v. 2, n. 11, 2010.

DANG, T. M. D., LE, T. T. T., FRIBOURG-BLANC, E. & DANG, M. C. Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method. *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, v. 3, n. 3, 2012.

DEMAZEAU, G. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 7, 2008.

DEY, N. *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*. *Materials Science and*

Engineering: B, v. 229, 2018.

DI NATALE, C., MARTINELLI, E., PENNAZZA, G., ORSINI, A. & SANTONICO, M. Data analysis for chemical sensor arrays. In *Advances in Sensing with Security Applications*, Springer, 2006.

DI ROSA, A. R., LEONE, F., CHELI, F. & CHIOFALO, V. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment—A review. *Journal of Food Engineering*, v. 210, 2017.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, v. 48, n. 5-8, 2003.

DOEUFF, S., HENRY, M., SANCHEZ, C. & LIVAGE, J. Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid." *Journal of Non-crystalline solids*, v. 89, n. 1-2, 1987.

EFTEKHARI, A. *Nanostructured conductive polymers*. John Wiley & Sons, 2010.

EGGINS, B. R. *Chemical sensors and biosensors*. John Wiley & Sons, v. 28, 2008.

EL-AASSAR, A. H. M., ISAWI, H., EL-NOSS, M., EL-KHOLY, R. A., SAID, M. M., & SHAWKY, H. A. Design and fabrication of continuous flow photoreactor using semiconductor oxides for degradation of organic pollutants. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, 2019.

ENDRŐDI, B., EGON, K., RAJESHWAR, K. & JANÁKY, C. One-step electrodeposition of nanocrystalline TiO₂ films with enhanced photoelectrochemical performance and charge storage. *ACS Applied Energy Materials*, v. 1, n. 2, 2018.

ERANNA, G. *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. Taylor & Francis, 2016.

ESFAHANI, H., RAJAN, J., & RAMAKRISHNA, S. Electrospun ceramic nanofiber mats today: Synthesis, properties, and applications. *Materials*, v. 10, n. 11, 2017.

ESPOSITO, E., DE VITO, S., SALVATO, M., BRIGHT, V., JONES, R. L. & OLALEKAN, P. Dynamic neural network architectures for on field stochastic calibration of indicative low cost air quality sensing systems. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 231, 2016.

FANG, W., XING, M., & ZHANG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 32, 2017.

FANG, X., ZONG, B. & MAO, S. Metal–organic framework-based sensors for environmental contaminant sensing. *Nano-micro letters*, v. 10, n. 4, 2018.

FATTAKHOVA-ROHLFING, D., ZALESKA, A. & BEIN, T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, 2014.

FERREIRA, N. S., ANGÉLICA, R. S., MARQUES, V. B., DE LIMA, C. C. O., & SILVA, M. S. Cassava-starch-assisted sol–gel synthesis of CeO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, v. 165, 2016.

FITZGERALD, J. E., BUI, E. T., SIMON, N.M. & FENNIRI, H. Artificial nose technology: status and prospects in diagnostics. *Trends in biotechnology*, v. 35, n. 1, 2017.

- GAO, X., & ZHANG, T. An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 277, 2018.
- GAO, Y., LI, X., GONG, J., FAN, B., SU, Z. & QU, L. Polyaniline nanotubes prepared using fiber mats membrane as the template and their gas-response behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 22, 2008.
- GARDNER, J. W., & BARTLETT, P. N. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 18, n. 1-3, 1994.
- GE, W., CHANG, Y., NATARAJAN, V., FENG, Z., ZHAN, J. & MA, X. In₂O₃-SnO₂ hybrid porous nanostructures delivering enhanced formaldehyde sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 746, 2018.
- GHOSH, A., ZHANG, C., SHI, S. Q. & ZHANG, H. High-Temperature Gas Sensors for Harsh Environment Applications: A Review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 47, n. 8, 2019.
- GOUTAM, S. P., SAXENA, G., SINGH, V., YADAV, A. K., BHARAGAVA, R. N. & THAPA, K. B. Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 336, 2018.
- GOUVEIA, N., CORRALLO, F. P., DE LEON, A. C. P., JUNGER, W. & DE FREITAS, C. U. Poluição do ar e hospitalizações na maior metrópole brasileira. *Revista de Saúde Pública*, v. 51, 2017.
- GREINER, A., & WENDORFF, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 30, 2007.
- GROENENDAAL, L., JONAS, F., FREITAG, D., PIELARTZIK, H. & REYNOLDS, J. R. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced materials*, v. 12, n. 7, 2000.
- GROENENDAAL, L., ZOTTI, G., AUBERT, P-H, WAYBRIGHT, S. M. & REYNOLDS, J. R. Electrochemistry of poly (3, 4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Advanced Materials*, v. 15, n. 11, 2003.
- GÜNES, S., NEUGEBAUER, H. & SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews*, v. 107, n. 4, 2007.
- GUO, W., FENG, Q., TAO, Y., ZHENG, L., HAN, Z. & MA, J. Systematic investigation on the gas-sensing performance of TiO₂ nanoplate sensors for enhanced detection on toxic gases. *Materials Research Bulletin*, v. 73, 2016.
- HAGGERTY, J. E., SCHELHAS, L. T., KITCHAEV, D. A., MANGUM, J. S., GARTEN, L. M., SUN, W., STONE, K. H. Et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, 2017.
- HAIDER, A., HAIDER, S. & KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, n. 8, 2018.
- HAN, L., ZHOU, W., LI, W. & QIAN, Y. Global population exposed to fine particulate pollution by population increase and pollution expansion. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 10, n. 10, 2017.

- HAUGEN, J. E., & KVAAL, K. Electronic nose and artificial neural network. *Meat Science*, v. 49, 1998.
- HOMAEIGO HAR, S., DAVOUDPOUR, Y., HABIBI, Y. & ELBAHRI, M. The electrospun ceramic hollow nanofibers. *Nanomaterials*, v. 7, n. 11, 2017.
- HOUSE, J. *Inorganic Chemistry*. Academic Press, 2013.
- HUANG, L., WANG, Z., ZHU, X. & CHI, L. Electrical gas sensors based on structured organic ultra-thin films and nanocrystals on solid state substrates. *Nanoscale Horizons*, v. 1, n. 5, 2016.
- HULANICKI, A., GLAB, S. & INGMAN, F. O. L. K. E. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, v. 63, n. 9, 1991.
- HWANG, S., KWON, H., CHHAJED, S., BYON, J. W., BAIK, J. M., IM, J., OH, S. H., JANG, H. W., YOON, S. J. & KIM, J. K. A near single crystalline TiO₂ nanohelix array: enhanced gas sensing performance and its application as a monolithically integrated electronic nose. *Analyst*, v. 138, n. 2, 2013.
- IMRAN, M., MOTTA, N., & SHAFIEI, M. Electrospun one-dimensional nanostructures: a new horizon for gas sensing materials. *Beilstein journal of nanotechnology*, v. 9, n. 1, 2018.
- ISLAM MOLLA, M. A., TATEISHI, I., FURUKAWA, M., KATSUMATA, H., SUZUKI, T. & KANECO, S. Evaluation of reaction mechanism for photocatalytic degradation of dye with self-sensitized TiO₂ under visible light irradiation. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, v. 7, n. 1, 2017.
- JACOMINO, V. M. F., BARRETO, A. A., TAVARES, F. V. F., PEIXOTO, C. M., & RODRIGUES, P. C. H. Avaliação da qualidade do ar em um polo produtor de ferro-gusa. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, 2009.
- JI, S., LI, Y., & YANG, M. Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly (methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 133, n. 2, 2008.
- JIANG, P., HU, Z., LIU, J., YU, S. & WU, F. Fault diagnosis based on chemical sensor data with an active deep neural network. *Sensors*, v. 16, n. 10, 2016.
- JOLLIFFE, I. T., & CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 374, n. 2065, 2016.
- JOO, J., KWON, S. G., YU, T., CHO, M., LEE, J., YOON, J. & HYEON, T. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli*. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 32, 2005.
- JOSHI, P., ZHANG, L., DAVOUX, D., ZHU, Z., GALIPEAU, D., FONG, H. & QIAO, Q. Composite of TiO₂ nanofibers and nanoparticles for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency. *Energy & Environmental Science*, v. 3, n. 10, 2010.
- KANDIEL, T. A., FELDHOFF, A., ROBBEN, L., DILLERT, R., & BAHNEMANN, D. W. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. *Chemistry of materials*, v. 22, n. 6, 2010.

- KIM, I. D., ROTHSCHILD, A., LEE, B. H., KIM, D. Y., JO, S. M. & TULLER, H. L. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO₂ nanofibers. *Nano letters*, v. 6, n. 9, 2006.
- KIM, J. H., LEE, J. H., KIM, J. Y. & KIM, S. S. Synthesis of aligned TiO₂ nanofibers using electrospinning. *Applied Sciences*, v. 8, n. 2, 2018.
- KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 107, n. 1, 2005.
- KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, v. 139, n. 1, 2007.
- KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V. & CHO, B. K. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review. *Microchimica Acta*, v. 183, n. 3, 2016.
- LALENA, J. N., CLEARY, D. A., CARPENTER, E. & DEAN, N. F. *Inorganic materials synthesis and fabrication*. John Wiley & Sons, 2008.
- LAMPARELLI, R. A., NERY, L. & ROCHA, J. V. Utilização da técnica por componentes principais (acp) e fator de iluminação, no mapeamento da cultura do café em relevo montanhoso. *Engenharia Agrícola*, v. 31, n. 3, 2011.
- LEE, C. W., SUH, J. M. & JANG, H. W. Chemical Sensors Based on 2-Dimensional Materials for Selective Detection of Ions and Molecules in Liquid. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, 2019.
- LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. Editora Blucher, 1999.
- LEE, J. W., MENG, L. & YANG, Y. Semiconducting Metal Oxides for High Performance Perovskite Solar Cells. In *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. Elsevier, 2018.
- LEYVA-PORRAS, C., TOXQUI-TERAN, A., VEGA-BECERRA, O., MIKI-YOSHIDA, M., ROJAS-VILLALOBOS, M., GARCÍA-GUADERRAMA, M. & AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 647, 2015.
- LIAN, X., LI, Y., TONG, X., ZOU, Y., LIU, X., AN, D. & WANG, Q. Synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles and their acetone gas sensing properties. *Applied surface science*, v. 407, 2017.
- LING, L., LIU, L., FENG, Y., ZHU, J. & BIAN, Z. Synthesis of TiO₂ mesocrystal film with enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 39, n. 4, 2018.
- LIU, G., YANG, H. G., PAN, J., YANG, Y. Q., LU, G. Q. & CHENG, H. M. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, 2014.
- LIU, M. Q., WANG, C. & KIM, N. Y. High-sensitivity and low-hysteresis porous mimtype capacitive humidity sensor using functional polymer mixed with TiO₂ microparticles. *Sensors*, v. 17, n. 2, 2017.
- LIVAGE, J., HENRY, M., JOLIVET, J. P. & SANCHEZ, C. Chemical synthesis of fine powders. *MRS bulletin*, v. 15, n. 1, 1990.

LOOCK, H. P. & WENTZELL, P. D. Detection limits of chemical sensors: Applications and misapplications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 173, 2012.

LÓPEZ, T., ROJAS, F., KATZ, R. A., GALINDO, F., BALANKIN, A. & BULJAN, A. Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO₂-CeO₂ mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 6, 2004.

LV, A., PAN, Y. & CHI, L. Gas sensors based on polymer field-effect transistors. *Sensors*, v. 17, n. 1, 2017.

MANNUCCI, P. M. & FRANCHINI, M. Health effects of ambient air pollution in developing countries. *International journal of environmental research and public health*, v. 14, n. 9, 2017.

MARTINS, A. C., CAZETTA, A. L., PEZOTI, O., SOUZA, J. R. B., ZHANG, T., PILAU, E. J., ASEFA, T. & ALMEIDA, V. C. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceramics International*, v. 43, n. 5, 2017.

MERCANTE, L. A., SCAGION, V. P., MIGLIORINI, F. L., MATTOSO, L. H. C. & CORREA, D. S. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 91, 2017.

MERCANTE, L. A., ANDRE, R. S., MATTOSO, L. H. C. & CORREA, D. S. Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 7, 2019.

MERHARI, L. Hybrid nanocomposites for nanotechnology. New York, NY, USA, Springer US, 2009.

MIESSLER, G.L., FISCHER, P.J. & TARR, D. A. Chemistry of the Main Group Elements. *Inorganic Chemistry*, 2015.

MIESSLER, G. L. Chapter 5: Molecular Orbitals. *Inorganic Chemistry*, 2014.

MIRZAEI, ALI, S. G. LEONARDI, & GIOVANNI NERI. "Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review." *Ceramics international* 42, no. 14 (2016): 15119-15141.

MISHRA, M. P. S.Chand'S ICSE Environment Education Class X. S. Chand Publishing, 2014.

MO, S. D. & CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, v.51, n. 19, 1995.

MOHANTY, U. S. Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals. *Journal of applied electrochemistry*, v. 41, n. 3, 2011.

MOORES, A. Bottom up, solid-phase syntheses of inorganic nanomaterials by mechanochemistry and aging. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 12, 2018.

NALLON, E. C., SCHNEE, V. P., BRIGHT, C., POLCHA, M. P. & LI, Q. Chemical discrimination with an unmodified graphene chemical sensor. *ACS Sensors*, v. 1, n. 1, 2016.

NEMADE, K. R., BARDE, R. V. & WAGHULEY, S. A. Liquefied petroleum gas

sensing by Al-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by chemical and solid-state diffusion routes. *Journal of Taibah University for Science*, v. 10, n. 3, 2015.

NEZAKATI, T., SEIFALIAN, A., TAN, A. & SEIFALIAN, A. M. Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications. *Chemical reviews*, v. 118, n. 14, 2018.

NIEDERBERGER, M. & PINNA, N. Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application. Springer Science & Business Media, 2009.

NUANSING, W., NINMUANG, S., JARERNBOON, W., MAENSIRI, S. & SERAPHIN, S. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. *Materials Science and Engineering: B*, v. 131, n. 1-3, 2006.

PARIHAR, V., RAJA, M. & PAULOSE, R. A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 53, n. 2, 2018.

PARK, S. Y., KIM, Y., KIM, T., EOM, T. H., KIM, S. Y. & JANG, H. W. Chemoresistive materials for electronic nose: Progress, perspectives, and challenges. *InfoMat*, v. 1, n. 3, 2019.

PARMAR, T. K., RAWTANI, D. & AGRAWAL, Y. K. Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution. *Frontiers in life science*, v. 9, n. 2, 2016.

PATIL, J. V., MALI, S. S., KAMBLE, A. S., HONG, C. K., KIM, J. H. & PATIL, P. S. Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach. *Applied Surface Science*, v. 423, 2017.

PEREIRA, J. S. J. Legislação brasileira sobre poluição do ar. Consultoria Legislativa. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputado, 2007.

PERSAUD, K. C. Polymers for chemical sensing. *Materials Today*, v. 8, n. 4, 2005.

PROTESESCU, L., YAKUNIN, S., NAZARENKO, O., DIRIN, D. N. & KOVALENKO, M. V. Low-cost synthesis of highly luminescent colloidal lead halide perovskite nanocrystals by wet ball milling. *ACS applied nano materials*, v. 1, n. 3, 2018.

RAHIM, S., SASANI GHAMSARI, M. & RADIMAN, S. Surface modification of titanium oxide nanocrystals with PEG. *Scientia Iranica*, v. 19, n. 3, 2012.

RAM, M. K. & BHETHANABOTLA, V. R. Sensors for chemical and biological applications. CRC press, 2010.

RASMUSSEN, S. C. Early history of conductive organic polymers. In *Conductive Polymers*. CRC Press, 2018.

RONCAROLI, F. & BLESA, M. A. Kinetics of adsorption of carboxylic acids onto titanium dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 33, 2010.

SAALBERG, Y. & WOLFF, M. VOC breath biomarkers in lung cancer. *Clinica Chimica Acta*, v. 459, 2016.

SAJANLAL, P. R., SREEPRASAD, T. S., SAMAL, A. K. & PRADEEP, T. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano reviews*, v. 2, n. 1, 2011.

SAPKOTA, P. & BASTOLA, U. Foreign direct investment, income, and environmental pollution in developing countries: Panel data analysis of Latin America. *Energy Economics*, v. 64, 2017.

SCHALLER, E., BOSSET, J. O. & ESCHER, F. 'Electronic noses' and their application to food. *Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie*, v. 31, n. 4, 1998.

SCHENK, R. The corrosion properties of titanium and titanium alloys. In *Titanium in medicine*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.

SEDIGHI, F., ESMAEILI-ZARE, M., SOBHANI-NASAB, A. & BEHPOUR, M. Synthesis and characterization of CuWO₄ nanoparticle and CuWO₄/NiO nanocomposite using co-precipitation method; application in photodegradation of organic dye in water. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 16, 2018.

SEN, A. K., ROY, S. & JUVEKAR, V. A. Effect of structure on solution and interfacial properties of sodium polystyrene sulfonate (NaPSS). *Polymer international*, v. 56, n. 2, 2007.

SHAH, K. A. & TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 41, 2016.

SHAWABKEH, R. A., ASLAM, Z. & HUSSINI, I. A. Thermochemical treatment of fly ash for synthesis of mesoporous activated carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 122, n. 3, 2015.

SHI, Y., PENG, L., DING, Y., ZHAO, Y. & YU, G. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 19, 2015.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K. & HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 16, 1977.

SIEBERT, L., TERASA, M. I., ABABII, N., LUPAN, O. & ADELUNG, R. 3D-Printed Sensor Array of Semiconducting Oxides. In *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Springer, Cham, 2020.

SIMONSEN, M. E., & SØGAARD, E. G. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 53, n. 3, 2010.

SINGH, P. K., MUKHERJEE, S., GHOSH, C. K., & MAITRA, S. Influence of precursor type on structural, morphological, dielectric and magnetic properties of TiO₂ nanoparticles. *Cerâmica*, v. 63, n. 368, 2017.

SINGH, V., SHARMA, P. K. & CHAUHAN, P. Surfactant mediated phase transformation of CdS nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 121, n. 1-2, 2010.

SOLOMONS, T. G. & FRYHLE, C. B. *Organic chemistry*. John Wiley & Sons, 2008.

SONI, D., PARSOYA, P., MENARIYA, B. K., VYAS, R. & AMETA, R. Photoelectrochemical cells. *Sol. Energy Convers. Storage Photochem. Modes*,

v. 414, 2015.

TEIMOORI, F., KHOJIER, K. & DEHNAVI, N. Z. Investigation of sensitivity and selectivity of ZnO thin film to volatile organic compounds. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 11, n. 2, 2017.

THEPANONDH, S. & TORUKSA, W. Proximity analysis of air pollution exposure and its potential risk. *Journal of environmental monitoring*, v. 13, n. 5, 2011.

TUNG, T. T., LOSIC, D., PARK, S. J., FELLER, J. F. & KIM, T. Core-shell nanostructured hybrid composites for volatile organic compound detection. *International journal of nanomedicine*, v. 10, 2015.

WALKER, J. M., AKBAR, S. H. & MORRIS, P. A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 286, 2019.

WANG, HA., NIE, L., LI, J., WANG, Y., WANG, G., WANG, J. & HAO, J. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries. *Chinese Science Bulletin*, v. 58, n. 7, 2013.

WANG, Y., WIDMANN, D. & BEHM, R. J. Influence of TiO₂ bulk defects on CO adsorption and CO oxidation on Au/TiO₂: electronic metal–support interactions (EMSI) in supported Au catalysts. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 4, 2017.

WANG, Y. & XIA, Y. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. *Nano letters*, v. 4, n. 10, 2004.

WEXLER, A., & HASEGAWA, S. Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1954.

WILSON, A. D. & BAIETTO, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors*, v. 9, n. 7, 2009.

WOELLNER, M., HAUSDORF, S., KLEIN, N., MUELLER, P., SMITH, M. W. & KASKEL, S. Adsorption and detection of hazardous trace gases by metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, v. 30, n. 37, 2018.

WOLD, S., ESBENSEN, K. & GELADI, P. Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 2, n. 1-3, 1987.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. 2016.

WU, H., PAN, W., LIN, D. & LI, H. Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 1, n. 1, 2012.

WU, X., WANG, W., LI, F., KHAIMANOV, S., TSIDAEVA, S. & LAHOUBI, M. PEG-assisted hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles with enhanced selective adsorption properties for different dyes. *Applied Surface Science*, v. 389, 2016.

WUNDERLICH, W., OEKERMANN, T., MIAO, L., HUE, N. T., TANEMURA, S. & TANEMURA, M. Electronic properties of nanoporous TiO₂ and ZnO thin films – Comparison of simulations and experiments. *Journal of Ceramic Processing & Research*, v. 5, n. 4, 2004.

XING, Z., ZHANG, J., CUI, J., YIN, J., ZHAO, T., KUANG, J., XIU, Z., WAN, N. & ZHOU, W. Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 225, 2018.

XU, D., LI, L., HE, R., QI, L., ZHANG, L. & CHENG, B. Noble metal-free RGO/TiO₂ composite nanofiber with enhanced photocatalytic H₂-production performance. *Applied Surface Science*, v. 434, 2018.

XU, X., NIE, S., DING, H. & HOU, F. F. Environmental pollution and kidney diseases. *Nature Reviews Nephrology*, v. 14, n. 5, 2018.

YAN, H, JO, T. & OKUZAKI, H. Highly conductive and transparent poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate)(PEDOT/PSS) thin films. *Polymer journal*, v. 41, n. 12, 2009.

YANG, X. Y., CHEN, L. H., LI, Y., ROOKE, J. C., SANCHEZ, C. & SU, B. L. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, 2017.

ZHONG, H., MIRKOVIC, T. & SCHOLE, G. D. Nanocrystal synthesis. In *Comprehensive nanoscience and technology*. Elsevier Inc., 2011.

ZHUIYKOV, S. Nanostructured semiconductor oxides for the next generation of electronics and functional devices: properties and applications. Woodhead Publishing, 2014.

ZYMELKA, D., YAMASHITA, T., TAKAMATSU, S., ITOH, T. & KOBAYASHI, T. Thin-film flexible sensor for omnidirectional strain measurements. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 263, 2017.