



MARCELO MENDONÇA MORAIS

Licenciado em Ciências da Engenharia Física

**SENSORES NANOESTRUTURADOS PARA
MONITORIZAÇÃO IN-SITU DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS:
INCÊNDIOS EXTREMOS NA FLORESTA
PORTUGUESA**

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa
novembro, 2021



SENSORES NANOESTRUTURADOS PARA MONITORIZAÇÃO IN-SITU DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: INCÊNDIOS EXTREMOS NA FLORESTA PORTUGUESA

MARCELO MENDONÇA MORAIS

Licenciado em Ciências da Engenharia Física

Orientadora: Prof. Dra. Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo
Professora Associada com Agregação, FCT-NOVA

Coorientadora: Doutora Cátia Joana Costa Magro
Investigadora Doutorada, FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Doutor André João Maurício Leitão Valle Wemans
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Arguente: Doutor Nuno da Rosa Neng
Investigador Doutorado, FCUL

Orientador: Doutora Cátia Joana Costa Magro
Investigadora Doutorada, FCT-NOVA

Sensores Nanoestruturados para monitorização in-situ de Compostos Orgânicos Voláteis: Incêndios extremos na Floresta Portuguesa

Copyright © Marcelo Mendonça Morais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Per aspera ad astra.

AGRADECIMENTOS

Ao longo do desenvolvimento desta dissertação, e destes últimos seis anos, pude contar com o apoio e ajuda de diversas pessoas a quem gostaria de agradecer.

À professora Maria de Fátima Raposo pela oportunidade de realizar esta dissertação, ajuda e prontidão a reunir e a responder a qualquer dúvida.

À doutora Cátia Magro por toda a ajuda ao longo desta tese, disponibilidade e motivação dada a todos os contratempos que poderiam aparecer.

À professora Susana Sérgio pela disponibilidade e ajuda na realização de deposições com o sistema de *sputtering*.

Ao professor Paulo Ribeiro por toda a ajuda no desenvolvimento do sistema de vácuo para a realização dos testes, pelo pensamento à engenheiro que sempre demonstrou, e por toda a boa disposição que trazia ao laboratório.

À minha Família por tudo o que fizeram ao longo destes anos.

Aos meus Pais por tudo o que fizeram por mim. Obrigado por todo o apoio e paciência que sempre demonstraram, mesmo com inúmeras chamadas não atendidas e conversas de cinco minutos. Obrigado por me terem dado a oportunidade de viver aqueles foram os melhores anos da minha vida. Esta jornada teria sido muito mais difícil sem vocês.

Aos meus avós, Teresa e Zé, por mostrarem a sorte que é em tê-los e saber que qualquer que fosse o problema que o vosso netinho poderia ter, estariam sempre a uma chamada de distância. Obrigado é uma palavra curta para vos agradecer por tudo o que fizeram.

À família, que não sendo de sangue, normalmente chamamos de Amigos.

Ao Caridade e Guida por todo o apoio, conselhos, memórias, histórias e por me mostrarem que uma verdadeira amizade pode começar a qualquer altura e quando menos esperamos. Sei que ainda haverá muitas aventuras para viver.

Aos Amigos que tive a felicidade de conhecer ao longo desta aventura de 6 anos que foi a FCT.

Ao Carrilho e ao Tony por uma amizade incrível e que não trocava por nada. Obrigado por tudo ao longo destes anos. O resto? O resto só nós sabemos.

Aos meus Engenheiros do Ambiente favoritos, Mariana, Figueiredo e Galego por todos os momentos vividos ao longo destes anos. Obrigado por serem sempre a voz da razão que precisava de ouvir nos maiores momentos de maior entropia.

Aos que no início desta viagem na FCT fizeram tudo parecer mais fácil. Aos meus Padrinhos, Gonçalo e Júlia, por estarem sempre prontos para me ajudar e acolher com um abraço. Ao Capela, Creepy, Bia, Queque, Minis e Ana Isabel, saibam que marcaram esta minha jornada.

Aos que, tal como eu, entraram neste grande curso em 2015. Obrigado pelo apoio, preocupação, amizade e anos incríveis que vivemos.

Ao Special, PP, Moura, FF e Nuno, por não só terem feito parte de um ano que me mostrou o que era a responsabilidade de guiar e ajudar, tal como fizeram comigo, mas também pela amizade, histórias e momentos passados. Foi um prazer chegar ao final desta jornada com pessoas incríveis como vocês.

Aos Amarelos, Rosas, Azuis e Alperces. Obrigado por todos os momentos vividos e oportunidade de conhecer pessoas incríveis, ano após ano, nesta grande família de Engenharia Física. Espero que saibam o quanto marcaram a minha jornada neste curso.

Não poderia deixar de agradecer também aos CAPAZES, por uma amizade incrível e inesperada, e por todos os bons e maus momentos passados. Se há algo que eu tenho a certeza, é que nós somos capazes!

*“If I have seen further it is by standing
on the shoulders of Giants.” (Isaac Newton)*

RESUMO

Os incêndios extremos são responsáveis pela perda de inúmeras vidas humanas e continuam a ter um impacto significativo na biodiversidade dos ecossistemas. Estes fenómenos não estão, ainda, completamente compreendidos. No entanto, estudos recentes propõem um novo modelo que visa a compreensão dos mesmos, sugerindo que gases inflamáveis libertados pela própria vegetação, em particular, Compostos Orgânicos Voláteis (COV) comuns na fauna mediterrânica podem, sobre condições específicas, exibir uma natureza inflamável. Deste modo, se a sua concentração atinge um certo valor pode potenciar fontes de ignição de incêndios e provocar mudanças repentinas no comportamento do fogo. Surge então a necessidade de desenvolvimento de sistemas que permitam a monitorização destes compostos. O sistema de nariz eletrónico (e-nose), consiste num conjunto de sensores com especificidade parcial onde em conjunto com um sistema de reconhecimento de padrões apropriado, consegue reconhecer gases complexos. Neste trabalho, filmes finos de polieléctrolitos (PAH, PEI, PSS e GO), Óxidos Metálicos (TiO_2 e ZnO) e Nanotubos de Carbono (MWCNT e MWCNT-COOH) foram produzidos e testados. Estes filmes foram depositados sobre um substrato de cerâmica com eléctrodos interdigitados de ouro através da técnica de *Layer-by-layer* e pulverização catódica. Diferentes concentrações de eucaliptol e α -pineno, de 68 a 999 ppm, foram monitorizadas pelo conjunto de 10 sensores. A resposta obtida, resultante das interações entre os compostos e filmes produzidos foi caracterizada através de espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos foram posteriormente analisados com recurso ao método de análise de componentes principais (PCA). Para todas as concentrações testadas de ambos os compostos, os resultados indicam que a maioria dos sensores desenvolvidos permite distinguir várias concentrações de VOCs através da sua resposta eléctrica. Para ambos os compostos, as componentes principais PC1 e PC2 permitiram explicar a variância dos dados em 70%, para todos os sensores. O conceito do sistema de nariz electrónico, testado através de PCA, permitiu explicar pelo menos 50% da variância dos dados, com as componentes PC1 e PC2. Os filmes de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ e ZnO depositados via *sputtering* e os filmes de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})_5$ e $(\text{PAH}/\text{MWCNT-COOH})_5$ produzidos através de LbL exibiram os melhores resultados para a molécula de Eucaliptol e α -Pineno, respetivamente.

Palavras-chave: Incêndios extremos, Compostos Orgânicos Voláteis, Eucaliptol, α -Pineno, Nariz eletrônico, Espectroscopia de Impedância, *Layer-by-Layer*, Pulverização catódica

ABSTRACT

Extreme wildfires cause the loss of various human lives and have a significant impact on the biodiversity of ecosystems. These phenomena are, still, not fully understood. However, recent studies have proposed a new model, suggesting that flammable gases released from heated vegetation, in particular, Volatile Organic Compounds (VOC) common in Mediterranean plants may, under specific conditions exhibit a flammable nature. Thus, if their concentration reaches a certain level it may enhance fire ignition sources and, play a role in sudden changes in the fire behavior. Hence, the need for the development of a system that is capable of monitoring these compounds arises. The electronic nose (e-nose) system, which comprise an array of sensors with partial specificity and an appropriate set of pattern recognition system, can recognize complex gases. In this work, polyelectrolytes (PAH, PEI, PSS and GO), Metal Oxide (TiO_2 and ZnO) and Carbon Nanotube (MWCNT and MWCNT-COOH) based sensors were developed and tested. These thin films were deposited onto a ceramic substrate with gold interdigitated electrodes through the Layer-by-layer and sputtering techniques. Different concentrations of eucalyptol and α -pinene, from 68 to 999 ppm, were monitored by the developed array of 10 sensors. The obtained response, resulting from the interactions between the target compounds and sensor's thin film, was characterized by impedance spectroscopy. The analysis of these results was then carried out by the method of Principal Component Analysis (PCA). For all the tested concentrations, for both VOCs, the results show that most of the thin films can distinguish different concentrations of VOCs through their electrical response. It was further observed that the data variance is explained by the principal components PC1 and PC2 in more than 70%, for every sensor. The electronic nose concept was assessed through PCA which explained at least 50% of the data variance using PC1 and PC2. $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ and ZnO sputtered thin films and the thin films, $(\text{PAH}/\text{MWCNT})_5$ and $(\text{PAH}/\text{MWCNT-COOH})_5$, produced by the LbL technique attain the best results for Eucalyptol and α -pinene, respectively.

Keywords: Extreme wildfires, Volatile Organic Compounds, Eucalyptol, α -pinene, Electronic nose, Impedance spectroscopy, Layer-by-layer, Sputtering

ÍNDICE

| | |
|--|--------------|
| Índice de Figuras | xiv |
| Índice de Tabelas | xx |
| Siglas | xxi |
| Símbolos | xxiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 6 |
| 2.1 Compostos Orgânicos Voláteis | 6 |
| 2.1.1 Eucaliptol | 7 |
| 2.1.2 Pineno | 7 |
| 2.2 Nariz Eletrônico | 8 |
| 2.3 Sensores de um Nariz Eletrônico | 10 |
| 2.4 Técnicas de deposição de filmes finos | 11 |
| 2.4.1 <i>Layer by Layer</i> | 11 |
| 2.4.2 Pulverização Catódica | 12 |
| 2.4.3 Pulverização catódica assistida por cátodo magnetron | 14 |
| 2.5 Filmes Finos | 14 |
| 2.5.1 Óxidos Metálicos Semicondutores | 14 |
| 2.5.2 Polímeros | 17 |
| 2.5.3 Óxido de Grafeno | 18 |
| 2.5.4 Nano-materiais | 19 |
| 2.6 Técnicas de Caracterização | 21 |
| 2.6.1 Espectroscopia de Impedância | 21 |
| 2.6.2 Microscopia eletrônica de varrimento | 26 |
| 2.7 Análise de Componentes Principais | 27 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3 | Materiais e Métodos | 29 |
| 3.1 | Substratos | 29 |
| 3.2 | Compostos Analisados | 30 |
| 3.3 | Filmes finos produzidos | 30 |
| 3.3.1 | Deposição de filmes finos pela técnica layer-by-layer (LbL) | 31 |
| 3.3.2 | Técnica de Layer by Layer | 33 |
| 3.3.3 | Deposição de filmes finos por pulverização catódica DC (sputtering) | 35 |
| 3.4 | Técnicas de caracterização | 37 |
| 3.4.1 | Espectroscopia de Impedância | 37 |
| 3.4.2 | Microscopia eletrônica de varrimento | 38 |
| 3.5 | Câmara de medida | 38 |
| 3.5.1 | Sistema de Vácuo | 38 |
| 3.5.2 | Procedimento de medidas | 38 |
| 4 | Resultados e Discussão | 43 |
| 4.1 | Caracterização Morfológica | 43 |
| 4.1.1 | Filmes de Dióxido de Titânio | 43 |
| 4.1.2 | Filmes de Óxido de Zinco | 43 |
| 4.1.3 | Filmes de PEI/PSS | 45 |
| 4.1.4 | Filmes de Nanotubos de Carbono | 45 |
| 4.2 | Caracterização elétrica | 46 |
| 4.2.1 | Eucaliptol | 47 |
| 4.2.2 | α -Pineno | 57 |
| 4.3 | PCA | 72 |
| 4.3.1 | Eucaliptol | 72 |
| 4.3.2 | α -Pineno | 72 |
| 4.3.3 | PCA aplicado ao conceito de Nariz Eletrônico | 78 |
| 4.3.4 | Resolução e Sensibilidade | 82 |
| 5 | Conclusões e Perspectivas Futuras | 87 |
| 5.1 | Conclusões | 87 |
| 5.2 | Perspectivas futuras | 88 |
| | Bibliografia | 90 |
| | Anexos | |
| I | Ficha de Segurança Eucaliptol, da Sigma-Aldrich | 101 |
| II | Ficha de Segurança Pineno, da Sigma-Aldrich | 102 |
| III | Ficha de Segurança PAH, da Sigma-Aldrich | 103 |

| | |
|--|-----|
| IV Ficha de Segurança PEI, da <i>Sigma-Aldrich</i> | 104 |
| V Ficha de Segurança Óxido de Grafeno, da <i>Sigma-Aldrich</i> | 105 |
| VI Ficha de Segurança PSS, da <i>Sigma-Aldrich</i> | 106 |
| VII Representações gráficas Impedância real, imaginária e Capacitância em função da frequência, para a molécula de Eucaliptol | 107 |
| VIII Representações gráficas Impedância real, imaginária e Capacitância em função da frequência, para a molécula de α -Pino | 118 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Número de incêndios e área ardida em Portugal anualmente. Retirado de [12]. | 2 |
| 1.2 | Esquema representativo da ignição de um incêndio. Adaptado de [22] | 3 |
| 2.1 | Estrutura da molécula de Eucaliptol [41]. | 7 |
| 2.2 | Estrutura da molécula de alfa-pineno(2.2a) e de beta-pineno(2.2b) [41]. | 8 |
| 2.3 | Processo de identificação realizado pelo sistema olfativo e por um nariz eletrônico. Adaptado de [32] | 9 |
| 2.4 | As três principais unidades de um <i>Electronic-Nose</i> . Adaptado de [50] | 9 |
| 2.5 | Produção de filmes finos pela técnica <i>layer by layer</i> | 11 |
| 2.6 | Processo de pulverização catódica. Adaptado de [57]. | 12 |
| 2.7 | Sensor MOS (do tipo <i>n</i>) e processo de deteção. Adaptado de [61] | 15 |
| 2.8 | Sensor de CP's e processo de deteção. Adaptado de [61] | 18 |
| 2.9 | Modelo estrutural do grafeno e do óxido de grafeno. Adaptado de [81]. | 19 |
| 2.10 | Estrutura dos SWCNT(2.10a) e de MWCNT(2.10b) [87]. | 20 |
| 2.11 | Impedância <i>Z</i> representada como um vetor planar com coordenadas retangulares e polares. Retirado de [58] | 24 |
| 2.12 | Espectro de impedância de um circuito RC paralelo. Adaptado de [94] | 26 |
| 3.1 | Sensor com IDE, com espaçamento de 200 μm de ouro sobre substrato de cerâmica. Retirado de [99]. | 29 |
| 3.2 | Estrutura molecular do PAH. Retirado de [101] | 31 |
| 3.3 | Estrutura molecular do PEI. Retirado de [102] | 32 |
| 3.4 | Estrutura molecular do PSS. Retirado de [103] | 32 |
| 3.5 | Representação do procedimento experimental da técnica de LbL | 34 |
| 3.6 | Equipamento de <i>sputtering</i> utilizado para a deposição de filmes finos. Retirado de [73]. | 35 |
| 3.7 | Setup utilizado para a realização de espectroscopia de impedância. | 37 |
| 3.8 | Sistema de vácuo desenvolvido no âmbito da dissertação. A) Câmara de vácuo, como porta amostras e sensor no seu interior; B) Botija de ar comprimido utilizada; C) Balão de fundo redondo; D) Bomba de vácuo. | 39 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.9 | Balão de fundo redondo produzido na unidade de investigação VICARTE. | 39 |
| 4.1 | Imagens de SEM da superfície do filme de TiO_2 , com ampliação x60 000, para ambas as duas condições de deposição. | 44 |
| 4.2 | Imagens de SEM da superfície do filme de ZnO , com ampliação x60 000, para ambas as condições de deposição. | 44 |
| 4.3 | Imagens de SEM da superfície do filme de $(\text{PEI}/\text{PSS})_5$, com ampliação x3 000 (4.3a) e x30 000 (4.3b) | 45 |
| 4.4 | Imagens de SEM da superfície dos filmes finos de nanotubos de carbono, com ampliação x60 000 | 45 |
| 4.5 | Imagem de SEM da superfície do substrato IDEAU200 sem filme. | 46 |
| 4.6 | Espectros de Impedância (4.6a) e Tangente de Perdas (4.6b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.6c), para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de Eucaliptol. | 48 |
| 4.7 | Espectros de Impedância (4.7a) e Tangente de Perdas (4.7b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.7c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de Eucaliptol. | 49 |
| 4.8 | Espectros de Impedância (4.8a) e Tangente de Perdas (4.8b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.8c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de Eucaliptol. | 50 |
| 4.9 | Espectros de Impedância (4.9a) e Tangente de Perdas (4.9b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.9c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/PSS) para o estudo de Eucaliptol. | 51 |
| 4.10 | Espectros de Impedância (4.10a) e Tangente de Perdas (4.10b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.10c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})$ para o estudo de Eucaliptol. | 53 |
| 4.11 | Espectros de Impedância (4.11a) e Tangente de Perdas (4.11b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.11c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $(\text{PAH}/\text{MWCNT}-\text{COOH})$ para o estudo de Eucaliptol. | 54 |
| 4.12 | Espectros de Impedância (4.12a) e Tangente de Perdas (4.12b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.12c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ para o estudo de Eucaliptol. | 55 |

| | |
|--|----|
| 4.13 Espectros de Impedância (4.13a) e Tangente de Perdas (4.13b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.13c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de TiO ₂ (50%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 56 |
| 4.14 Espectros de Impedância (4.14a) e Tangente de Perdas (4.14b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.14c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO(100%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 58 |
| 4.15 Espectros de Impedância (4.15a) e Tangente de Perdas (4.15b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.15c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (50%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 59 |
| 4.16 Espectros de Impedância (4.16a) e Tangente de Perdas (4.16b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.16c), para um sensor G-IDEAU200 sem filme fino o estudo de α -Pineno. | 60 |
| 4.17 Espectros de Impedância (4.17a) e Tangente de Perdas (4.17b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração 4.17c, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de α -Pineno. | 61 |
| 4.18 Espectros de Impedância (4.18a) e Tangente de Perdas (4.18b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.18c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de α -Pineno. | 62 |
| 4.19 Espectros de Impedância (4.19a) e Tangente de Perdas (4.19b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.19c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/PSS) para o estudo de α -Pineno. | 64 |
| 4.20 Espectros de Impedância (4.20a) e Tangente de Perdas (4.20b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.20c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT) para o estudo de α -Pineno. | 65 |
| 4.21 Espectros de Impedância (4.21a) e Tangente de Perdas (4.21b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.21c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT-COOH) para o estudo de α -Pineno. | 66 |
| 4.22 Espectros de Impedância (4.22a) e Tangente de Perdas (4.22b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.22c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (100%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 67 |

| | |
|--|----|
| 4.23 Espectros de Impedância (4.23a) e Tangente de Perdas (4.23b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.23c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (50%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 69 |
| 4.24 Espectros de Impedância (4.24a) e Tangente de Perdas (4.24b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.24c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de ZnO (100%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 70 |
| 4.25 Espectros de Impedância (4.15a) e Tangente de Perdas (4.25b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.25c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de ZnO(50%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 71 |
| 4.26 Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 sem filme (4.26a) e com filmes finos de PAH/GO (4.26b), PEI/GO (4.26c), PEI/PSS (4.26d), PAH/MWCNT (4.26e) e PAH/MWCNT-COOH (4.26f), com as respectivas concentrações de Eucaliptol. | 73 |
| 4.27 Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 com filmes finos de TiO ₂ (100%O ₂)(4.27a), TiO ₂ (50%O ₂)(4.27b), ZnO(100%O ₂)(4.27c) e ZnO(50%O ₂)(4.27d) com as respectivas concentrações de Eucaliptol. | 74 |
| 4.28 Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 sem filme (4.28a) e com filmes finos de PAH/GO (4.28b), PEI/GO (4.28c), PEI/PSS (4.28d), PAH/MWCNT (4.28e) e PAH/MWCNT-COOH (4.28f), com as respectivas concentrações de α -Pineno. | 75 |
| 4.29 Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 com filmes finos de TiO ₂ (100%O ₂)(4.29a), TiO ₂ (50%O ₂)(4.29b), ZnO(100%O ₂)(4.29c) e ZnO(50%O ₂)(4.29d) com as respectivas concentrações de α -Pineno. | 76 |
| 4.30 Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores sem filme (4.30a) e com filmes finos de PAH/GO (4.30b), PEI/GO (4.30c), PEI/PSS (4.30d), PAH/MWCNT (4.30e) e PAH/MWCNT-COOH (4.30f). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica. | 77 |
| 4.31 Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores com filmes finos de TiO ₂ (100%O ₂)(4.31a), TiO ₂ (50%O ₂)(4.31b), ZnO(100%O ₂)(4.31c) e ZnO(50%O ₂)(4.31d). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica. | 78 |
| 4.32 Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores sem filme (4.32a) e com filmes finos de PAH/GO (4.32b), PEI/GO (4.32c), PEI/PSS (4.32d), PAH/MWCNT (4.32e) e PAH/MWCNT-COOH (4.32f). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica. | 79 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.33 | Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores com filmes finos de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ (4.33a), $\text{TiO}_2(50\%\text{O}_2)$ (4.33b), $\text{ZnO}(100\%\text{O}_2)$ (4.33c) e $\text{ZnO}(50\%\text{O}_2)$ (4.33d). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica. | 80 |
| 4.34 | Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz electrónico com todos os sensores (4.34a) e apenas os sensores de $(\text{PEI}/\text{PSS})_5$, $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ e ZnO (4.34b), com as respectivas concentrações de Eucaliptol. | 81 |
| 4.35 | Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz electrónico com todos os sensores (4.34a) e apenas os sensores de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})_5$, $(\text{PAH}/\text{MWCNT}-\text{COOH})_5$ e $\text{ZnO}(100\%\text{O}_2)$ (4.35b), com as respectivas concentrações de α -Pineno. | 81 |
| 4.36 | Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz electrónico com todos os sensores e os melhores, com as respectivas concentrações de Eucaliptol(Euc) e α -Pineno(Pin). | 82 |
| 4.37 | Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1 em função da concentração, para o sistema de e-nose com os melhores sensores para cada composto. | 83 |
| VII.1 | Espectros de Impedância real (VII.1a), imaginária (VII.1b) e Capacitância (VII.1c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de Eucaliptol. | 108 |
| VII.2 | Espectros de Impedância real (VII.2a), imaginária (VII.2b) e Capacitância (VII.2c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de Eucaliptol. | 109 |
| VII.3 | Espectros de Impedância real (VII.3a), imaginária (VII.3b) e Capacitância (VII.3c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de Eucaliptol. | 110 |
| VII.4 | Espectros de Impedância real (VII.4a), imaginária (VII.4b) e Capacitância (VII.4c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/PSS) para o estudo de Eucaliptol. | 111 |
| VII.5 | Espectros de Impedância real (VII.5a), imaginária (VII.5b) e Capacitância (VII.5c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})$ para o estudo de Eucaliptol. | 112 |
| VII.6 | Espectros de Impedância real (VII.6a), imaginária (VII.6b) e Capacitância (VII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})$ para o estudo de Eucaliptol. | 113 |
| VII.7 | Espectros de Impedância real (VII.6a), imaginária (VII.6b) e Capacitância (VII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ para o estudo de Eucaliptol. | 114 |

| | | |
|---------|--|-----|
| VII.8 | Espectros de Impedância real (VII.8a), imaginária (VII.8b) e Capacitância (VII.8c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de TiO ₂ (50%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 115 |
| VII.9 | Espectros de Impedância real (VII.9a), imaginária (VII.9b) e Capacitância (VII.9c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (100%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 116 |
| VII.10 | Espectros de Impedância real (VII.10a), imaginária (VII.10b) e Capacitância (VII.10c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (50%O ₂) para o estudo de Eucaliptol. | 117 |
| VIII.1 | Espectros de Impedância real (VIII.1a), imaginária (VIII.1b) e Capacitância (VIII.1c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de α -Pineno. | 119 |
| VIII.2 | Espectros de Impedância real (VIII.2a), imaginária (VIII.2b) e Capacitância (VIII.2c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/GO) para o estudo de α -Pineno. | 120 |
| VIII.3 | Espectros de Impedância real (VIII.3a), imaginária (VIII.3b) e Capacitância (VIII.3c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/GO) para o estudo de α -Pineno. | 121 |
| VIII.4 | Espectros de Impedância real (VIII.4a), imaginária (VIII.4b) e Capacitância (VIII.4c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/PSS) para o estudo de α -Pineno. | 122 |
| VIII.5 | Espectros de Impedância real (VIII.5a), imaginária (VIII.5b) e Capacitância (VIII.5c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT) para o estudo de α -Pineno. | 123 |
| VIII.6 | Espectros de Impedância real (VIII.6a), imaginária (VIII.6b) e Capacitância (VIII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT-COOH) para o estudo de α -Pineno. | 124 |
| VIII.7 | Espectros de Impedância real (VIII.7a), imaginária (VIII.7b) e Capacitância (VIII.7c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (100%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 125 |
| VIII.8 | Espectros de Impedância real (VIII.8a), imaginária (VIII.8b) e Capacitância (VIII.8c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (50%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 126 |
| VIII.9 | Espectros de Impedância real (VIII.9a), imaginária (VIII.9b) e Capacitância (VIII.9c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (100%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 127 |
| VIII.10 | Espectros de Impedância real (VIII.10a), imaginária (VIII.10b) e Capacitância (VIII.10c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO ₂ (100%O ₂) para o estudo de α -Pineno. | 128 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Propriedades Físico-Químicas dos compostos Eucaliptol e α -Pineno [46], [47]. | 8 |
| 3.1 | Filmes finos produzidos tendo em conta a respectiva técnica de deposição. | 30 |
| 3.2 | Polieletrólitos utilizados para a produção de filmes finos por LbL. | 33 |
| 3.3 | Parâmetros usados para o processo de produção de filmes finos de ZnO e TiO ₂ . | 36 |
| 3.4 | Parâmetros escolhidos para a realização de espectroscopia de impedância. . | 37 |
| 3.5 | Constantes utilizadas na determinação das concentrações usadas. | 41 |
| 3.6 | Quantidade, referente a uma determinada concentração em partes por milhão (PPM), de composto introduzida para cada teste. | 41 |
| 4.1 | Sensibilidade e resolução para os sensores com filmes finos de ZnO (100%O ₂), para a molécula de Eucaliptol, e de (PAH/GO) ₅ , para a molécula de α -Pineno. | 83 |
| 4.2 | Sensibilidade e resolução para a molécula de Eucaliptol e α -Pineno, no sistema de <i>e-nose</i> | 84 |
| 4.3 | Resumo dos resultados obtidos para cada sensor e composto. | 86 |

SIGLAS

| | |
|----------------|--|
| AC | Corrente Alternada (Alternating Current) |
| CNT | Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes) |
| COV | Compostos Orgânicos Voláteis |
| DART | Análise Directa em Tempo Real (Direct Analysis in Real Time) |
| DC | Corrente Contínua (Direct Current) |
| EI | Espetroscopia de Impedância |
| e-nose | Nariz Eletrónico (Electronic Nose) |
| GC | Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography) |
| GO | Óxido de Grafeno (Graphene Oxide) |
| IDE | Eléctrodos Interdigitados (InterDigitated Electrodes) |
| LbL | Camada-por-Camada (<i>Layer-by-Layer</i>) |
| LibPhys | Laboratório de Instrumentação, Engenharia Biomédica e Física das Radiações |
| MOS | Óxidos Metálicos Semicondutores (Metal Oxide Semiconductors) |
| MS | Espetrometria de Massa (Mass Spectrometry) |
| MWCNT | Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (Multi Walled Carbon Nanotubes) |
| PAH | Poli (cloridrato de alilalanina) |
| PC | Polímeros Condutores |
| PCA | Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis) |
| PEI | Polietilenimina |
| PSS | Poli (4-Estirenosulfonato de sódio) |

SIGLAS

| | |
|--------------|---|
| PTR | Reacção de transferência de protão (Proton Transfer Reaction) |
| PVD | Deposição física em fase de vapor (Physical Vapor Deposition) |
| SEM | Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy) |
| SWCNT | Nanotubos de Carbono de Parede Única (Single Walled Carbon Nanotubes) |

SÍMBOLOS

| | |
|-------------------|--|
| δ | Ângulo de perdas |
| $i_c(t)$ | Corrente no condensador num dado instante |
| L | Distância entre dois elétrodos |
| m_{ar} | Massa de ar introduzido no sistema |
| M_{ar} | Massa molar do ar introduzido no sistema |
| $m_{composto}$ | Massa do composto em estudo |
| $M_{composto}$ | Massa molar do composto em estudo |
| n_{ar} | Moles de ar introduzido no sistema |
| $n_{composto}$ | Moles do composto em estudo |
| n_{Total} | Número de moles total do sistema |
| P | Pressão na câmara de vácuo |
| P_{vapor} | Pressão de vapor do composto em estudo |
| q | Carga elétrica |
| R | Constante dos gases ideais |
| R_{dep} | Taxa de deposição de átomos do alvo no substrato |
| $\rho_{composto}$ | Densidade do composto em estudo |
| T | Temperatura ambiente no interior da câmara |
| θ | Ângulo de fase |
| V | Volume da câmara de vácuo do sistema de testes |

SÍMBOLOS

| | |
|----------------|--|
| $v_C(t)$ | Valor de tensão no condensador num dado instante |
| $V_{composto}$ | Volume do composto em estudo |
| $v_L(t)$ | Valor de tensão na bobina num dado instante |
| $v_R(t)$ | Valor de tensão da resistência num dado instante |
| X_C | Reactância Capacitiva |
| X_L | Reactância Indutiva |
| Z | Modulo da Impedância |
| Z' | Componente real da impedância |
| Z'' | Componente imaginária da impedância |

INTRODUÇÃO

Ano após ano a problemática dos incêndios assola diversos países de todo o mundo. Recentemente, desastres deste tipo como, os que durante quase um ano, se abateram sobre a Austrália [1] e a floresta Amazónica [2] em 2019, mas também em território nacional, como o incêndio em Pedrogão Grande, no ano de 2017, são cada vez mais recorrentes [3].

Esta tendência, tanto em número como em intensidade, encontra-se relacionada com alterações climáticas [4]. Consequentemente, as mudanças climáticas levam ao aumento da temperatura e à redução da precipitação, favorecendo fogos cada vez maiores e mais intensos, nomeadamente num clima mediterrâneo [5]. É possível considerar três fatores que condicionam o início e a velocidade de propagação de um incêndio: as condições meteorológicas, altas concentrações/acumulação de combustível (vegetação) e um agente que permita a ignição do incêndio. As alterações climáticas têm afetado diretamente os dois primeiros fatores [6].

Desde perdas de vidas, de biodiversidade e ainda o impacto económico, a sociedade tem sido cada vez mais afectada por este fenómeno que progressivamente toma contornos mais extremos. A Organização Mundial da Saúde estima que cerca de 180 000 vidas humanas se perdem, anualmente, devido a incêndios, sendo que a maioria deste número está localizado em países em vias de desenvolvimento [7]. Na Europa, é estimado que anualmente se perdem cerca de 3 500 vidas humanas, sendo o número de feridos de cerca de 70 000 [8].

Neste contexto, Portugal apresenta-se como um dos países mais afetados, devido ao seu clima mediterrânico. Por consequência das alterações climáticas este tipo de clima é particularmente afetado, propiciando verões cada vez mais quentes e secos, estabelecendo condições que contribuem para uma ignição, mais eficiente e violenta, de fogos com consequências cada vez mais trágicas [9]–[11].

Na Figura 1.1 encontra-se representado a evolução do número de incêndios florestais e da área ardida em Portugal desde o ano 1980 até 2019.

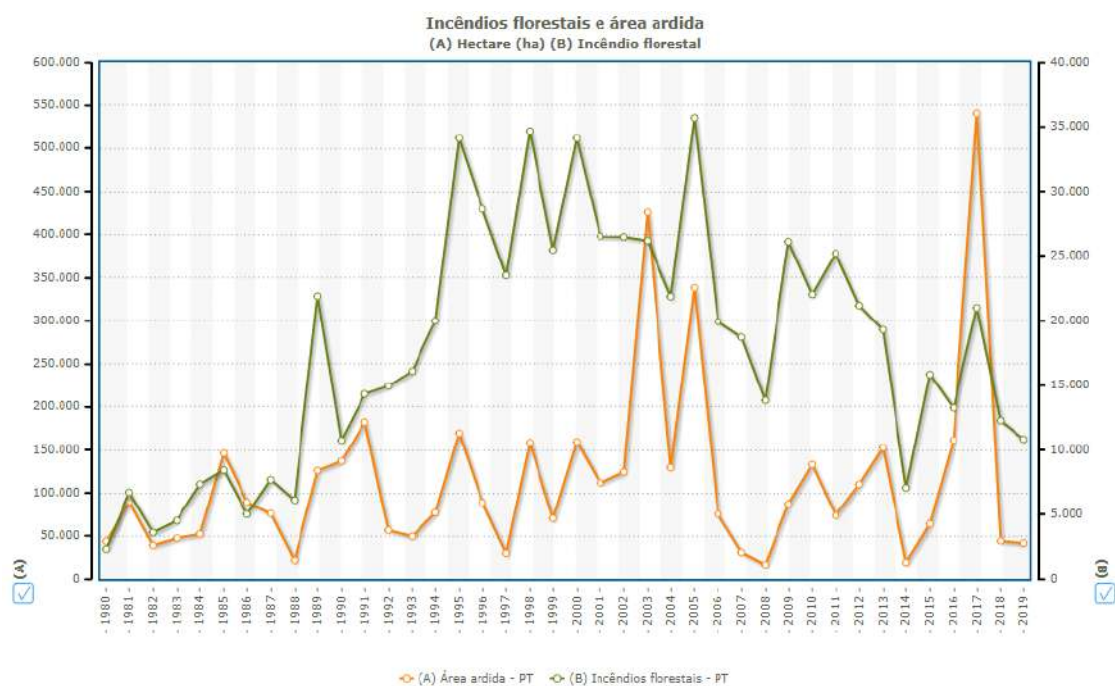


Figura 1.1: Número de incêndios e área ardida em Portugal anualmente. Retirado de [12].

Através de dados disponíveis na *PORDATA* [13], e apresentados graficamente na figura acima, é possível verificar que entre 1980 e 2019, o número de incêndios por ano tem aumentado gradualmente. Desde 1980, em que se registaram 2 338 ocorrências, até 2019 onde esse número é de 10 832, Portugal já viu anos em que este número foi superior a 30 000. No entanto, não só o número de ignições em território nacional demonstra uma tendência crescente ano após ano, como a área ardida acompanha também a mesma tendência, como é possível observar pela Figura 1.1. Em 2017, ano em que o número de ocorrências não ultrapassou os 25 000 e que coincidiu com os piores incêndios em Portugal, atingiu-se um valor recorde, de 540 630 ha [13] perdidos. Desde 2003, onde se registou um valor de 425 726 ha [13], que não se atingia um valor tão elevado [14]. Mesmo em tempo de uma pandemia à escala global, Portugal registou pelo menos 9 394 ocorrências de incêndio que resultaram em cerca de 65 887 ha ardidos, registo que fez de Portugal o país da União Europeia com a segunda maior área ardida, em 2020 [15], [16].

O comportamento dos incêndios extremos é caracterizado por uma mudança repentina no comportamento do fogo estando associada uma elevada velocidade de propagação. Este comportamento imprevisível demonstrado pelos incêndios representa um perigo para os profissionais responsáveis pelo seu controlo, como para os próprios civis. Os modelos de propagação de fogo atuais não têm conseguido explicar as mudanças repentinas da velocidade dos fogos, que podem atingir valores de cerca de 40 m s^{-1} , tornando os incêndios cada vez mais violentos e difíceis de controlar. Todavia, após diversos episódios deste tipo ocorrerem, um novo modelo foi proposto, pela comunidade científica, que visa

a compreensão destes [17].

O novo modelo proposto relaciona as mudanças repentinas no comportamento e velocidade de propagação dos incêndios, com a emissão de gases a partir da vegetação, em particular Compostos Orgânicos Voláteis (COV). As florestas, um agente importante de todo o ecossistema terrestre, libertam continuamente compostos orgânicos que resultam de processos biológicos realizados pela vegetação, sendo que um aumento da temperatura leva a uma maior emissão destes compostos [18]. Este aumento da temperatura, quer seja devido a um incêndio ou às alterações climáticas, influencia diretamente a concentração de COV presentes na zona florestal [19]–[21]. A emissão destes gases aliado a um conjunto de condições favoráveis (topográficas, meteorológicas e atmosféricas), resulta na acumulação destes nas zonas florestais, que atingindo um nível de concentração mínimo apresentam um comportamento inflamável, pelo que em contacto com uma fonte de ignição, podem desencadear uma situação de difícil controlo e a incêndios com extrema velocidade de propagação [17], [22].

Este possível modelo encontra-se representado em forma de esquema na Figura 1.2.

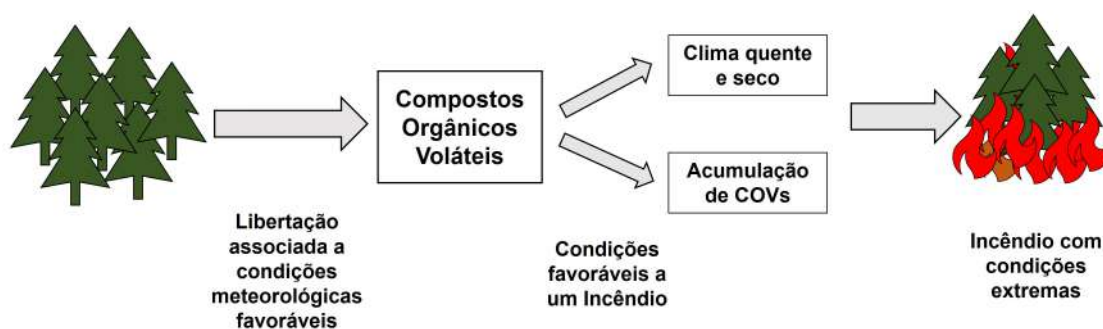


Figura 1.2: Esquema representativo da ignição de um incêndio. Adaptado de [22]

Globalmente, são emitidas, a partir de fontes biológicas, cerca de $1\,250\text{ Tg}$ ($1.250 \times 10^{12}\text{ g}$) de COV para a atmosfera que representam cerca de cinco a dez vezes mais do que a emissão referente a fontes antropogénicas [23]. A emissão de COV está também relacionada com o tipo de vegetação, sendo que "*oil rich vegetation*" demonstram uma libertação mais significativa destes compostos [24]. Este processo natural não apresenta perigos, no entanto, caso existam condições favoráveis para a ignição de um incêndio florestal, uma elevada quantidade deste tipo de vegetação poderá potenciar um comportamento extremo do incêndio. Dentro desta classificação, encontramos espécies como os Eucaliptos, uma das principais espécies emissoras de COV para a atmosfera, contribuindo com emissões de cerca de 1 Tg anualmente [21].

Conforme as Estatísticas do Ambiente [25] publicadas pelo Instituto Nacional de Estatística, o Eucalipto, *Eucalyptus globulus*, é a espécie que apresenta uma maior representatividade na paisagem portuguesa, representando 25,7% desta. O sobreiro, *Quercus suber*, e o pinheiro-bravo, *Pinus pinaster*, que também se incluem na categoria acima descrita, são as duas espécies com maior representação depois do eucalipto, com 23,3% e 20,4%, respetivamente.

A compreensão do modelo que relaciona o comportamento extremo de incêndios e COV é essencial de modo a ser possível realizar uma prevenção eficaz deste tipo de incêndios. Assim, em função das características da floresta portuguesa e do aumento da ocorrência de incêndios extremos, surge a necessidade da criação de sistemas que permitam a monitorização destes compostos, sendo assim possível avaliar o risco de incêndio, inerente à emissão destes, possibilitando, por exemplo, a redução do tempo entre o início de uma ignição e a chegada de equipas para a extinção dos fogos [26].

Diferentes estudos têm sido realizados com o intuito de estudar a emissão de COV a partir de fontes biogénicas. Estes trabalhos focam a sua atenção na realização de análises qualitativas e quantitativas dos compostos recorrendo a técnicas de espectrometria de massa (MS), por reação de transferência de próton (PTR-MS), Cromatografia Gasosa (GC-MS) e ainda por análise direta em tempo real (DART-MS) [20]. Através da técnica de PTR-MS foi possível monitorizar as emissões em tempo real de COV obtendo concentrações de cerca de 2 ppbv [21]. Com a utilização da tecnologia DART-MS foi possível analisar a abundância relativa de diversos COV a uma temperatura de 100 °C, sendo que os compostos de interesse para este trabalho apresentavam valores entre os 70% e 90% [4], [19].

No entanto, apesar destas técnicas terem apresentado bons resultados, por exemplo, em trabalhos que visavam o estudo da emissão de COV em função da temperatura [19]–[21], o uso destas requer técnicos qualificados e apresenta elevados custos associados [27], [28]. Estas condicionantes encaminharam muitos dos estudos para o uso de sensores como técnicas de monitorização rápida e portátil. Na classe dos sensores surgiu a tecnologia de narizes eletrónicos, do inglês *Electronic Nose (e-nose)*, como possível alternativa para a monitorização [29].

A tecnologia de nariz eletrónico tem sido utilizada em diversas áreas, apresentando a possibilidade de ser utilizada para controlo ambiental, permitindo analisar a qualidade da atmosfera e o nível de emissão de certos gases [27]. Esta tecnologia apresenta-se como uma alternativa simples, rápida, portátil, de baixo custo e permite realizar a deteção de diversos compostos orgânicos voláteis [26], [30]. Num nariz eletrónico podem ser utilizados uma diversa gama de sensores que permitem e facilitam a deteção de diferentes

compostos. Esta deteção é possível devido a interações que ocorrem na superfície do sensor, quando em contacto com o respectivo gás [31], [32].

Apesar de Portugal se encontrar mais bem preparado desde o ano de 2017, face a medidas implementadas e o investimento financeiro realizado nesta área [33], continua longe de estar imune ao risco de incêndios [34]. A monitorização de COV para avaliar a concentração dos mesmos, e consequentemente avaliar a sua inflamabilidade, antes e durante um incêndio extremo, é de elevada importância. Tendo em conta o desenvolvimento contínuo da tecnologia de *e-nose* [21], [30], nesta dissertação serão desenvolvidos sensores, para serem utilizados num sistema de *e-nose*, no contexto de identificação e monitorização de COV.

A aplicação da tecnologia de nariz eletrónico no contexto de identificação e monitorização de compostos orgânicos voláteis, como referido anteriormente, necessita do desenvolvimento de sensores que possuam um determinado conjunto de características que permitam a identificação destes compostos, aquando da sua interação com a superfície do sensor. Surge então, como objetivo da presente dissertação, o desenvolvimento de sensores, através de técnicas de produção de filmes finos, que consigam detetar COVs (e.g. α -Pino e Eucaliptol). As propriedades elétricas, relacionadas com a interação dos compostos com o sensor, serão medidas, sendo posteriormente efetuada a análise dos dados elétricos.

O presente documento encontra-se dividido em mais 4 capítulos. No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica, onde é apresentado um estudo geral sobre os diversos conceitos, técnicas e materiais utilizados. O capítulo 3 abordará os filmes finos utilizados na preparação dos diferentes sensores, bem como os métodos e técnicas realizadas para a preparação dos mesmos. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões obtidas e ainda perspectivas futuras.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Compostos orgânicos representam compostos químicos que na sua estrutura apresentam ligações entre moléculas de Carbono e Hidrogénio [35]. A volatilidade representa a facilidade que um determinado composto apresenta na transição entre o estado sólido ou líquido e o estado gasoso. Considerando os dois conceitos apresentados anteriormente, é possível descrever Compostos Orgânicos Voláteis como compostos de natureza orgânica que apresentam uma pressão de vapor elevada (normalmente superior a 10 Pa) nas condições normais de pressão e à temperatura ambiente. Tendo em conta que uma pressão elevada representa um ponto de ebulição baixo, estes compostos apresentam uma transição entre o estado sólido e gasoso mais facilitada, sendo considerados voláteis [18]. Esta definição apresenta algumas variações dependendo da entidade que regulariza a emissão destes compostos. No caso da União Europeia, estes encontram-se definidos como "qualquer composto orgânico que apresente um ponto de ebulição menor ou igual a 250 °C, medido a uma pressão atmosférica padrão de 101,3 kPa" [36].

A vegetação é uma das principais fontes de emissão de COV para a atmosfera. Estas emissões podem ser catalisadas aquando de um aumento da temperatura no meio [18], [19], [21]. O facto de estes compostos se acumularem na zona circundante da vegetação pode criar várias complicações quando a mistura gasosa que daí advém apresenta características inflamáveis. Para determinar se a mistura é inflamável é necessário ter em consideração os limites de inflamabilidade destes compostos [20]. Os limites de inflamabilidade representam o intervalo de concentrações de um gás para o qual irá haver uma explosão caso haja uma fonte de ignição. Normalmente estes limites encontram-se expressos em percentagem de volume à temperatura e pressão ambiente [37].

Nas diferentes categorias de COV que são emitidos a partir de fontes biogénicas, podemos identificar dois géneros específicos que se denominam Terpenos e Terpenoides [20], [21]. Os Terpenos são caracterizados como compostos que possuem a fórmula $(C_5H_8)_n$, produzidos especialmente por plantas coníferas, onde podemos encontrar espécies como

Pinus pinaster [38]. O segundo tipo, os Terpenoides, são caracterizados por possuírem uma estrutura semelhante à dos terpenos, mas com a adição de um grupo funcional que contenha Oxigénio, sendo produzidas, por exemplo, por espécies como *Eucalyptus globulus* e são as responsáveis, por exemplo, pelo aroma característico desta espécie [39].

É possível destacar dois compostos que apresentam importante interesse para este trabalho, as moléculas de Eucaliptol e Pineno, por serem COV característicos das florestas mais abundantes em Portugal (pinhal e eucaliptal).

2.1.1 Eucaliptol

O Eucaliptol, $C_{10}H_{18}O$, que se encontra representado na Figura 2.1 é classificado como um monoterprenoide e representa cerca de 90% dos COV presentes no óleo das folhas de eucaliptos [40].

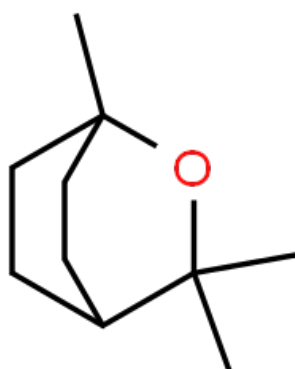


Figura 2.1: Estrutura da molécula de Eucaliptol [41].

2.1.2 Pineno

O pineno, $C_{10}H_{16}$, é classificado como um monoterpreno, devido ao número de átomos de Carbono presentes na sua estrutura, sendo possível identificar dois isómeros estruturais presentes na natureza, o α -pineno e β -pineno, que se encontram representados na Figura 2.2 [38]. Este composto apresenta um intervalo de inflamabilidade entre 0,8% e 6% [42]. A molécula de α -pineno foi escolhida para ser estudada, tendo em conta que esta apresenta uma concentração superior comparativamente com a de β -pineno, quando libertada em condições de incêndio [20], [43].

Ambos os compostos, com origem biológica, são libertados para a atmosfera em grande abundância [20], [44], sendo que estas emissões apresentam uma relação com o aumento da temperatura, especialmente em casos de incêndios [4], [22]. Ao serem libertados para a atmosfera estes podem reagir com diversos compostos como o ozono, O_3 , e os radicais

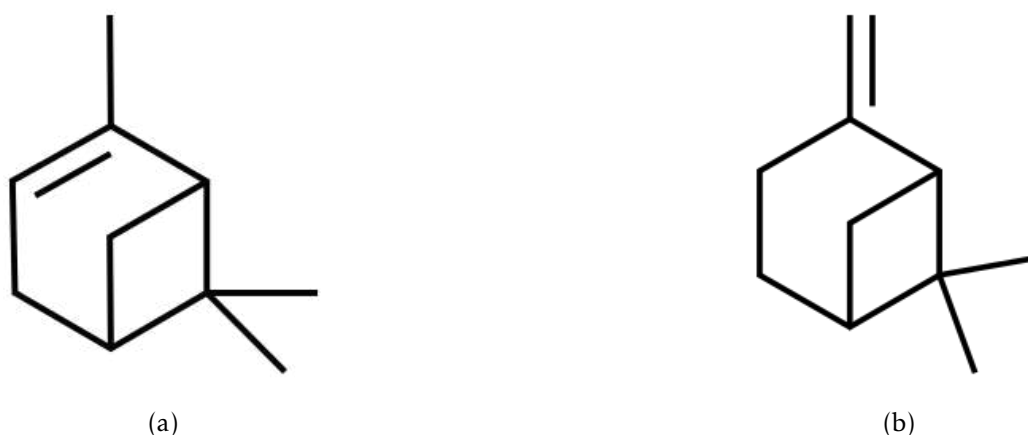


Figura 2.2: Estrutura da molécula de alfa-pineno(2.2a) e de beta-pineno(2.2b) [41].

$\cdot\text{OH}$ e NO_3 , reações essas que podem ter um grande impacto no *fuel* e ignição de incêndios [18], [21], [45]. A Tabela 2.1 apresenta algumas das características físico-químicas dos compostos em estudo.

Tabela 2.1: Propriedades Físico-Químicas dos compostos Eucaliptol e α -Pineno [46], [47].

| | Eucaliptol | α -Pineno |
|---|------------|------------------|
| Ponto de Inflamação($^{\circ}\text{C}$) | 49 | 32,77 |
| Ponto de Ebulição($^{\circ}\text{C}$) | 176,40 | 156,15 |
| Ponto de Fusão($^{\circ}\text{C}$) | 1,50 | -60,49 |
| Densidade (g cm^{-3}) | 0.9267 | 0.8592 |

2.2 Nariz Eletrônico

O sistema olfativo é o principal fator na capacidade do ser humano de distinguir sabores, aromas e outros produtos. Este processo ocorre devido à estimulação do sistema olfativo através de moléculas que podem ser emitidas das mais variadas fontes. Esta estimulação e posterior processamento da informação permite ao ser humano utilizar o seu olfato para o mais variado leque de funções, desde a identificação de diversos produtos, aferir se certos alimentos se encontram estragados, e ainda ser utilizado em diversas indústrias(cosméticos, bebidas, etc.) [27], [48].

Contudo, a capacidade para realizar estas funções pode ser afetada por diversos fatores inerentes ao ser humano: permanecer várias horas em contacto com diferentes odores, que alterará a sensibilidade que temos perante estes, o cansaço inerente a longas horas de trabalho, doenças que limitam o sistema olfativo e ainda poder estar exposto a possíveis toxinas. Para além destas condicionantes, muitas das análises realizadas com intuito de auferir a qualidade de um certo produto, e.g., vinhos, são realizadas por especialistas,

sendo que estas avaliações também se encontram sempre sujeitas a uma categorização de qualidade que é própria do ser humano [27], [49].

Os sistemas de nariz eletrônico (e-nose) surgem como uma resposta à necessidade de existir um instrumento, de baixo custo, que possa mimetizar o sistema olfativo humano permitindo analisar e obter informações sensoriais imediatamente [26], [27]. Gardner e Barlet (1994) [48] definiram *e-noses* como "um instrumento, que compreende um conjunto de sensores químicos eletrônicos, com especificidade parcial que com um sistema de reconhecimento de padrões apropriado, é capaz de reconhecer odores". A Figura 2.3 representa em forma de esquema uma comparação entre o processo efetuado pelo sistema olfativo humano e por um nariz eletrônico.

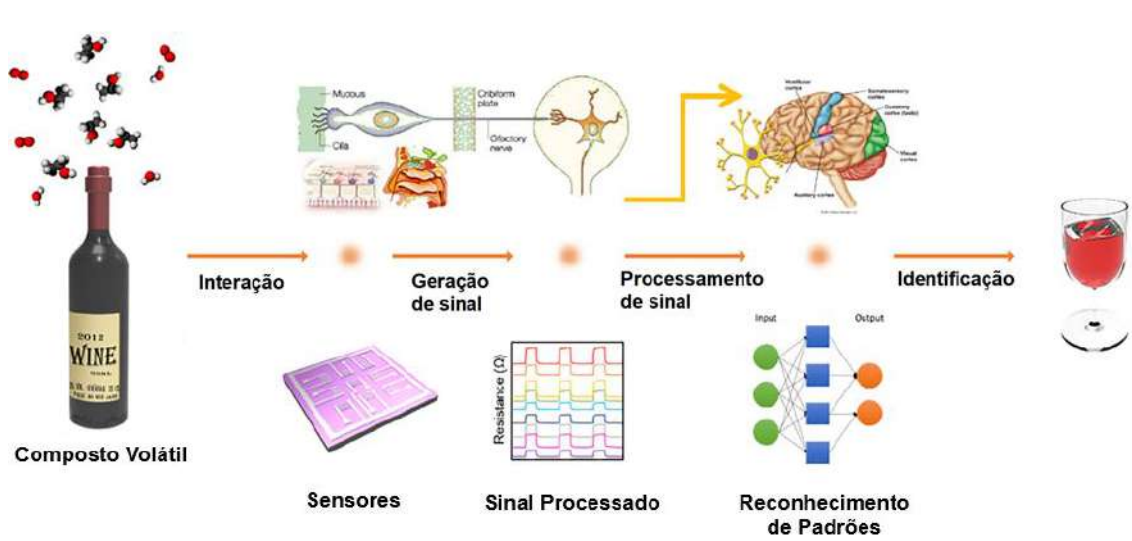


Figura 2.3: Processo de identificação realizado pelo sistema olfativo e por um nariz eletrônico. Adaptado de [32]

É possível dividir o equipamento de nariz em três unidades principais: o conjunto de sensores, o sistema de transdução e processamento e por fim as ferramentas de reconhecimento e classificação[50]. Esta divisão encontra-se representada na Figura 2.4.

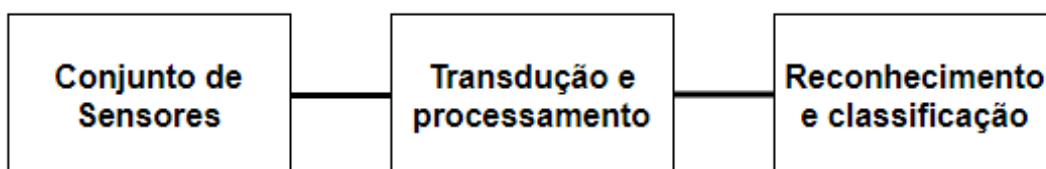


Figura 2.4: As três principais unidades de um *Eletronic-Nose*. Adaptado de [50]

A primeira unidade que diz respeito ao conjunto de sensores, é responsável pelas interações entre a matriz de sensores e o composto em estudo. Estas interações são responsáveis

pela geração de um sinal electrónico tratado pelo sistema de transdução e processamento. Um sistema apropriado de reconhecimento e classificação é responsável pelo estudo do sinal obtido, permitindo assim a extracção de informação características de cada sinal obtido.

O objetivo de qualquer sistema sensorial é converter diferentes informações sensoriais em informação que possa ser processada, quer seja pelo cérebro humano ou em sistemas como um *e-nose*. Para isso, e no caso de sistemas electrónicos, deve existir contacto entre os diferentes sensores e o composto que se encontra em estudo. Neste caso, o alvo de estudo deste trabalho são moléculas que se encontram em fase de vapor emitidas de uma determinada fonte [30].

2.3 Sensores de um Nariz Electrónico

Um nariz electrónico apresenta na sua constituição sensores que estão responsáveis pela interação com as diferentes moléculas em estudo. Idealmente, este tipo de sensores apresenta uma sensibilidade parcial, ou seja, conseguem analisar uma ampla classe de gases ao invés de apenas serem específicos a um, replicando assim o processo biológico que acontece no nariz humano [48]. Os sensores, como resposta às interações que podem acontecer com as diversas moléculas, produzem um sinal eléctrico dependente do tempo. As características deste sinal advêm de diversos fatores como a concentração das moléculas, a cinética da reação com o próprio sensor, o substrato do sensor, e condições ambiente, como a temperatura, pressão e humidade [31], [48].

A potencialidade de um sistema de nariz electrónico provem do facto de ser possível classificar misturas complexas através da quantificação da intensidade e qualidade destes, ao invés de uma abordagem analítica e mais clássica, em que se decompõe uma mistura complexa em elementos discretos. Esta característica é possível devido às interações entre as moléculas e o conjunto de sensores presentes no sistema, cujo o número deve ser igual ou superior ao número de compostos que se pretende monitorizar, providenciando assim um conjunto de sinais eléctricos, que permitem a monitorização e determinação de diversos analitos [50].

O desempenho de um sensor é um fator importante aquando da sua utilização para a identificação de compostos e pode ser caracterizado por diversos parâmetros associados ao funcionamento do sensor. Dentro dos diversos parâmetros é possível destacar dois com particular interesse, a sensibilidade e resolução associadas a cada sensor [51], [52]. A sensibilidade está relacionada com a variação do sinal eléctrico dos sensores por valor de concentração de composto. A maior ou menor sensibilidade de um sensor está dependente do material utilizado. Nair e Alam(2007) [52] concluíram que materiais com uma área

superficial maior, apresentam uma maior sensibilidade. A resolução diz respeito à menor diferença de concentração que o sensor consegue distinguir .

A utilização de estes parâmetros é de extrema importância, pois, não só, permite ter uma classificação objetiva de um sensor, mas permite também realizar uma escolha mais apropriada de que sensor deverá ser utilizado para determinado objetivo, obtendo assim melhores resultados.

2.4 Técnicas de deposição de filmes finos

Os sensores que serão produzidos nesta dissertação, contêm diversos elementos que permitem uma melhor deteção de diversos compostos, sendo que estes podem ser produzidos através de diversas técnicas de deposição de filmes finos. Neste trabalho serão utilizadas duas técnicas para a produção destes filmes, a deposição *Layer by Layer* e a técnica de pulverização catódica.

2.4.1 *Layer by Layer*

A deposição *Layer-by-Layer* (LbL) é uma técnica predominantemente utilizada para o revestimento de substratos com filmes finos funcionais [53]. A produção de filmes finos é um processo cíclico em que uma camada de moléculas carregadas eletricamente é adsorvida num substrato (suporte sólido) na interface sólido-líquido. Após a adsorção da primeira camada, é realizada a lavagem do substrato em água para retirar as moléculas não completamente adsorvidas. O substrato já com a primeira camada adsorvida é imerso na solução de polielectrólito de carga oposta para que, as moléculas carregadas eletricamente com carga oposta sejam adsorvidas ao topo da primeira camada, obtendo-se a segunda camada. Este conjunto de camadas representa uma única bicamada com uma espessura, normalmente, na ordem dos nanómetros, sendo o processo repetido até se obter um filme com a espessura desejada. A exposição sequencial do substrato, nas soluções de polielectrólito permitem a adsorção de bicamadas que vão constituir o filme e representam a ideia básica por detrás da técnica de LbL[54].

A Figura 2.5 ilustra os filmes produzidos que estão descritos em 2.4.1.

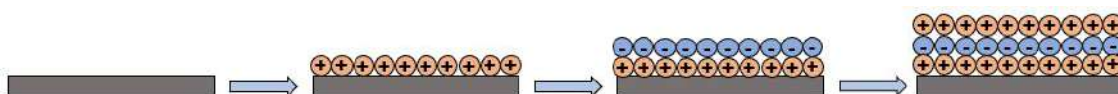


Figura 2.5: Produção de filmes finos pela técnica *layer by Layer*

Esta técnica apresenta inúmeras vantagens como a sua eficácia na produção de filmes, o controlo sob a espessura dos filmes obtidos, aplicação em diversos tipos de suportes e ainda ser um método económico que viabiliza a produção em massa [55].

2.4.2 Pulverização Catódica

A deposição física em fase de vapor (do inglês *PVD*, *Physical Vapor Deposition*) descreve o conjunto de técnicas que permite a produção e deposição de filmes finos, sob condições de vácuo, em diferentes tipos de materiais. Este conjunto de técnicas baseia-se no transporte de átomos de um material que consideramos como fonte, até um substrato, onde são condensados e depositados. No conjunto de técnicas abrangidas em PVD, contamos com o processo de pulverização catódica [56]. Na Figura 2.6 vemos representado o processo de pulverização catódica.

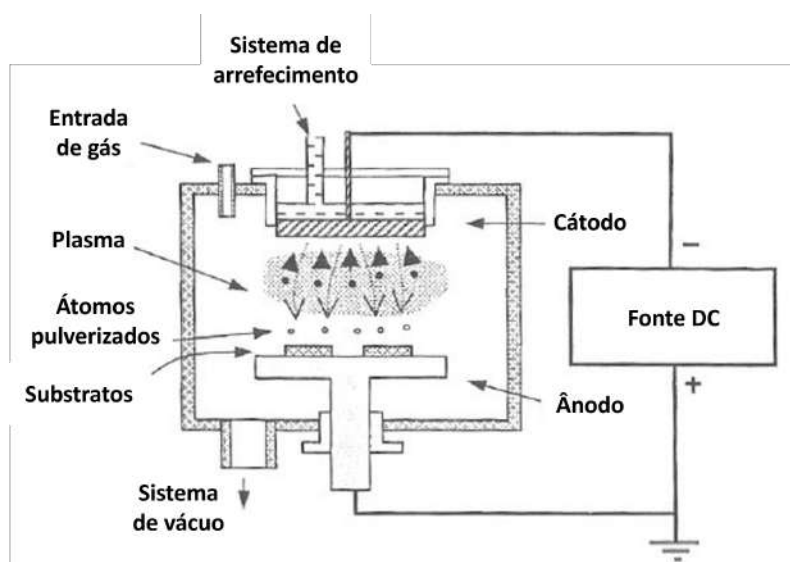


Figura 2.6: Processo de pulverização catódica. Adaptado de [57].

A técnica de pulverização catódica, ou *sputtering*, é realizada numa câmara de vácuo, com uma atmosfera que apresenta condições de pressão entre os 10^{-5} mbar e 10^{-3} mbar, onde se encontra presente um gás raro. No interior da câmara encontram-se dois eletrodos, um cátodo e um ânodo, aos quais será aplicada uma diferença de potencial, gerando assim uma descarga elétrica luminescente, i.e. plasma [58].

Os eletrões livres, provenientes da radiação cósmica e radioatividade natural, existentes no gás são acelerados em direção ao ânodo (substrato), sob influência do campo elétrico formado entre os eletrodos. Nesse percurso, os eletrões livres colidem com os átomos do gás, ionizando-os positivamente [57]. Os catiões formados são acelerados pelo campo elétrico existente, em direção ao cátodo onde se encontra o material alvo. Ao embaterem na superfície do alvo provocam a remoção de átomos da superfície do alvo, sendo este

processo designado por "pulverização". Os átomos removidos deslocam-se através do plasma na fase de vapor e depositam-se sob o substrato, formando assim um filme fino[58], [59].

A ionização dos átomos do gás resulta na libertação de um eletrão, que também será acelerado em direção ao ânodo, podendo colidir com os átomos do gás, contribuindo assim para a ionização do plasma. Este processo permite a autossustentabilidade do plasma. No entanto, nem todas as colisões resultam num processo de ionização, podendo apenas resultar num processo de excitação e consequente desexcitação dos átomos. A luminescência do plasma resultará da desexcitação destes átomos.

Para que o processo de pulverização ocorra os iões que incidem no alvo devem possuir energia suficiente para quebrar as ligações dos átomos da superfície do alvo, permitindo assim a ejeção dos átomos da superfície. No entanto, apenas algumas interações ião-átomo resultam na remoção de átomos do alvo, sendo que as restantes interações levam a que a transferência de energia por parte dos iões seja transformada em calor, levando a um aquecimento do cátodo.

A taxa de deposição de átomos do alvo no substrato, R_{dep} , é inversamente proporcional à pressão do gás na câmara de vácuo, P , e à distância entre os dois elétrodos, L , como está representado na equação 2.1 [58]:

$$R_{dep} \propto \frac{1}{L \cdot P} \quad (2.1)$$

Deste modo é possível concluir que a uma menor pressão aplicada está associada uma maior taxa de deposição, visto que os átomos ejetados do alvo colidem, no trajeto até ao substrato, com as partículas do plasma, diminuindo assim o seu livre percurso médio. De outra forma, se a pressão do gás for demasiado baixa, o livre percurso médio dos eletrões livres aumenta, levando a que os eletrões secundários atinjam o ânodo antes de colidirem com os átomos de gás, não permitindo uma descarga autossustentável.

As propriedades dos filmes depositados por pulverização catódica dependem de diversos fatores como o material do alvo, o gás usado para descarga (que permite a formação do plasma) e parâmetros que influenciam a deposição do filme, como a pressão, distância alvo-substrato, polarização do substrato.

Contundo a técnica de *sputtering* apresenta diversas limitações como baixas taxas de deposição, reduzida eficiência de ionização no plasma e ainda contrariedades consideráveis no que diz respeito ao aquecimento do substrato. A técnica de pulverização catódica assistida por cátodo magnetron, que será explicada abaixo, visa colmatar limitações do processo de pulverização catódica enunciadas acima.

2.4.3 Pulverização catódica assistida por cátodo magnetron

Neste processo, um campo magnético é induzido paralelamente à superfície do alvo, permitindo confinar o movimento dos elétrons secundários na zona do cátodo. Os elétrons seguem as linhas de campo magnético, descrevendo órbitas helicoidais em torno destas. Assim, a probabilidade de colisão entre os elétrons e os átomos de gás aumenta, favorecendo uma melhor taxa de ionização e uma maior densidade de plasma junto ao alvo. Com uma melhor taxa de ionização, haverá um aumento do bombardeamento dos iões ao material alvo, levando a uma maior taxa de remoção de átomos e conseqüentemente, uma melhor de deposição.

A utilização de magnetron associado ao cátodo permite, então, que a descarga luminescente possa ser mantida com pressões de trabalho e valores de tensão menores, prevenindo também o aquecimento do alvo, pois a percentagem de elétrons que colide com o alvo também diminui.

2.5 Filmes Finos

Os sensores normalmente utilizados para e-noses correspondem a um substrato onde podem ser depositados diferentes materiais visando melhorar a capacidade de detecção do sensor. Através da mudança dos materiais utilizados é possível o mesmo sensor detectar diferentes compostos. A seguir serão abordados diferentes materiais que podem ser usados como filmes finos, como camada sensorial para os sensores de um nariz eletrônico, e que serão desenvolvidos nesta dissertação, explorando as suas características, condições de trabalho, bem como as vantagens e desvantagens de cada tipo.

2.5.1 Óxidos Metálicos Semicondutores

Os Óxidos Metálicos Semicondutores (MOS, do inglês *Metal Oxide Semiconductors*) são dos grupos de materiais cuja utilização em sensores tem sido amplamente estudada face às suas características e vantagens, sendo utilizados para estudos que visam a análise de compostos orgânicos voláteis [51], [60].

Um sensor deste tipo pode ser obtido através da deposição de um filme de um óxido metálico sob um substrato (como vidro ou cerâmica) [51]. A detecção efetuada por este tipo de sensores baseia-se no estudo da variação da resistência elétrica, face a mudanças na condutância do filme de óxido utilizado, aquando da interação com o composto, sendo esta variação normalmente proporcional à concentração do gás em estudo [60], [61].

Esta alteração ocorre devido a reações que ocorrem entre o óxido utilizado no sensor com o oxigénio e o gás alvo [62]. Aquando da utilização do sensor, o oxigénio presente é adsorvido à superfície através da interação com os portadores de carga do óxido utilizado.

A adsorção do oxigénio altera o fluxo normal de portadores de carga, resultando num aumento ou diminuição da resistência do filme. O gás alvo ao ser exposto ao sensor, reage com o oxigénio adsorvido, provocando alterações na resistência do óxido e na resposta elétrica que este origina [63].

O gás a analisar pode ser classificado como oxidante ou redutor, podendo o óxido usado ser classificado como do tipo p ou n , conforme o tipo de portador de carga em causa. Os óxidos do tipo n (como óxidos de zinco, estanho ou titânio) apresentam-se como materiais semicondutores dopados com átomos capazes de fornecer eletrões de condução. Isto leva a um excesso (negativo) de eletrões portadores de carga. Os do tipo p (como óxidos de níquel e cobalto) são também semicondutores que são obtidos através de um processo de dopagem que pretende adicionar um conjunto de átomos específicos com o objetivo de aumentar o número de portadores de carga livres [62], [64].

Para os óxidos do tipo n é possível observar uma diminuição da resistência na presença de um gás redutor, face às interações realizadas com o oxigénio presente no filme, e um aumento da resistência na presença de um gás oxidante [62]. Para óxidos do tipo p é possível observar um aumento na resistência do filme aquando da presença de gases redutores, sendo que se observa uma diminuição da mesma quando se trata de gases oxidantes. Os MOS do tipo n , devido à elevada mobilidade dos seus portadores de carga, são mais utilizados quando comparados com os do tipo p [65].

A Figura 2.7 apresenta o processo de deteção efetuado por um sensor que utiliza um óxido metálico do tipo n .

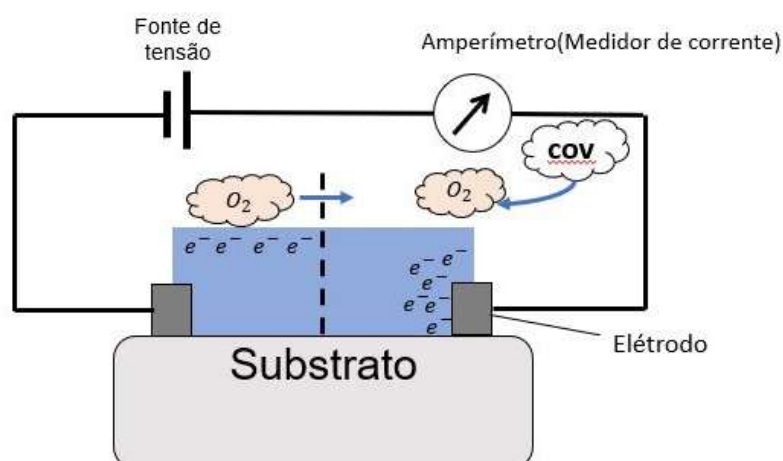


Figura 2.7: Sensor MOS (do tipo n) e processo de deteção. Adaptado de [61]

Este tipo de sensores são caracterizados pela sua alta sensibilidade (na ordem das partes por bilião), baixo custo e rápido tempo de resposta. Estes apresentam ainda vantagens

como: um largo intervalo de compostos com o qual reagem, podem ser utilizados em condições de alta temperatura e pressão e apresentam ainda um tempo de utilização prolongado, sendo por isso os mais utilizados [51], [60].

No entanto, apesar das inúmeras vantagens que apresentam, existem ainda diversos desafios na utilização deste tipo de sensores. A utilização destes é normalmente concretizada em condições de temperatura elevadas, entre 150 e 400 °C, requerendo assim um maior gasto de energia quando comparado com outros sensores, a sua alta seletividade e a maior suscetibilidade que apresentam à humidade, influenciam negativamente o desempenho do mesmo [60], [64].

2.5.1.1 Dióxido de Titânio

O Dióxido de Titânio (TiO_2) é um óxido metálico semicondutor do tipo n , que tem sido, nos últimos anos, extensivamente investigado tendo em conta as potencialidades e o inúmero leque de áreas onde podem ser aplicados, como o uso em células solares, fotocatalise e ainda em sensores. O Dióxido de Titânio existe na natureza sob a forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e *brookite*. A fase rutilo corresponde à fase mais estável, no entanto, a fase de anatase é a mais utilizada em sensores, e nas restantes áreas acima mencionadas, devido à sua capacidade em reações com gases e ainda alta concentração de lacunas de oxigénio [66], [67]

Das diversas áreas onde o TiO_2 apresenta potencialidade, podemos destacar a utilização deste em sensores, com diversos trabalhos realizados, a utilizarem filmes finos de Dióxido de Titânio, tendo em vista as diversas vantagens deste composto [52], [65]. Uma elevada área superficial, boa capacidade de adsorção e ainda uma alta estabilidade fazem do TiO_2 um material com enormes potencialidades para sistemas sensoriais [66].

2.5.1.2 Óxido de Zinco

O Óxido de Zinco (ZnO), à semelhança do TiO_2 , é um óxido metálico semicondutor do tipo n . As suas propriedades físicas e químicas únicas tornam o ZnO , um material multifacetado com potencial para ser usado em diversas áreas, como eletrónica, optoeletrónica e tecnologia laser. Nos diversos MOS que podem ser utilizados em aplicações sensoriais, o ZnO destaca-se por ser dos primeiros a ser utilizado e que devido às suas características ainda são amplamente utilizados [52], [68].

A utilização deste óxido em sistemas de sensores que visam a monitorização de gases, tem sido alvo de estudo, tendo sido possível obter resultados que colocam o ZnO como um dos materiais com maior potencialidade nesta área, sendo ainda realizados diversos estudos que pretendem melhorar os parâmetros sensoriais deste material [68]–[70].

2.5.2 Polímeros

O interesse na utilização de Polímeros como materiais usados em sensores tem aumentado ao longo dos anos [71]. No entanto, até há cerca de 3 décadas, os polímeros eram considerados apenas como materiais isolantes [72]. Um estudo realizado por Shirakawa *et al.*, o polímero poliacetileno (PA) foi dopado com iodo permitindo obter medidas de condutividade na ordem de 38 S.cm^{-1} , tendo levado à descoberta dos polímeros conjugados (condutores) [72], [73]. O processo de dopagem gera portadores de cargas na cadeia polimérica através de modificações químicas que ocorrem na estrutura do polímero e envolvem trocas de carga entre o polímero e o dopante, permitindo assim melhorar a condutância elétrica. [74].

Este tipo de polímeros são caracterizados pela alternância existente entre as ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo de toda a sua cadeia, sendo a ligação π responsável pelas propriedades destes materiais. Uma deslocalização das orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) pode ocorrer quando os polímeros apresentam cadeias longas, dando origem ao aparecimento de bandas de energia, uma com todos os estados eletrônicos ocupados e outra com os estados eletrônicos desocupados. Estas bandas são análogas à banda de valência e de condução, presente nos semicondutores inorgânicos, podendo caracterizar este polímeros como semicondutores orgânicos [73]–[75].

2.5.2.1 Polieletrólitos

Polieletrólitos são polímeros, em que alguns dos seus monómeros apresentam grupos iônicos e não metálicos. Esta característica faz com que os referidos grupos da cadeia polimérica sejam parcialmente ionizados, quando em solução. O polímero ionizado pode conter carga positiva ou negativa, pelo que, os polieletrólitos podem ser classificados como catiónicos ou aniônicos, respetivamente. [73], [76]. A existência de polieletrólitos catiónicos e aniônicos torna possível estabelecer uma interação eletrostática entre compostos com cargas opostas, sendo esta interação a ideia principal para a produção de filmes finos por LbL.

As propriedades deste tipo de materiais têm sido exploradas em diversas áreas, em concreto, no desenvolvimento de sensores com filmes finos de polieletrólitos, depositados através da técnica de LbL. Um filme fino do conjunto de polieletrólitos escolhidos é então depositado sob um substrato(que contenha dois elétrodos interdigitados). O processo de deteção realizado por este tipo de sensores é baseado em mudanças mensuráveis que ocorrem na condutividade elétrica do substrato, quando estes se encontram expostos ao composto alvo. Aplicando uma tensão constante entre os dois elétrodos, é gerada uma corrente constante que passa pelo filme fino. Aquando da interação com o composto alvo,

um processo de adsorção-dessorção ocorre entre o composto e o filme, que leva a alterações no fluxo de elétrons do sistema, modificando assim a condutividade do sistema [77], [78].

Este tipo de material apresenta inúmeras vantagens na sua utilização como: uma estrutura porosa e fibrosa permite uma melhor adsorção de compostos, a facilidade na produção de filmes finos de polieletrólitos através da técnica de LbL e a possibilidade de trabalharem à temperatura ambiente leva a um baixo consumo de energia [64]. Os polieletrólitos utilizados podem ainda possuir grupos funcionais específicos na sua estrutura que permitem uma melhor adsorção de um determinado composto alvo [79]. No entanto, apresentam algumas desvantagens como: uma duração de utilização (9 – 18 meses) reduzida, mas também um tempo de resposta superior, quando comparado com MOS, tendo como principal desvantagem o facto de serem extremamente sensíveis à humidade [77].

Na Figura 2.8 encontra-se representado um sensor que utiliza polímeros condutores.

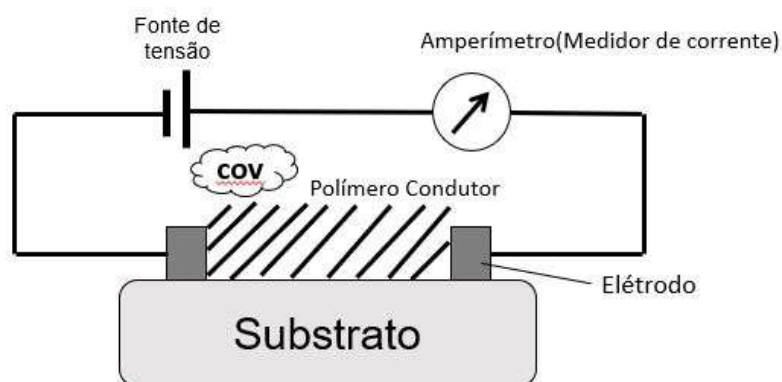


Figura 2.8: Sensor de CP's e processo de deteção. Adaptado de [61]

2.5.3 Óxido de Grafeno

O Grafeno é uma forma bidimensional (2D) alotrópica do carbono, que consiste numa camada planar com a espessura de um átomo, e desde a sua descoberta em 2004, tem impactado diversas áreas da ciência e tecnologia devido às suas propriedades físico-químicas únicas. Uma elevada área superficial, propriedades eletrónicas e capacidade de transporte de elétrons excelentes e ainda uma boa condutividade térmica e elétrica, fazem do grafeno um material com um enorme potencial eletroquímico, em específico na área de sensores [80], [81].

Tendo em conta as suas potencialidades em diversas áreas, inúmeros estudos têm sido realizados com o grafeno, surgindo assim o interesse na utilização do Óxido de Grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*), tendo em conta as potencialidades que também este composto apresenta. O GO, produzido através da oxidação da grafite, consiste numa

camada única, com a espessura de um átomo, de óxido de grafite. Apesar de vários modelos terem sido propostos para a estrutura atômica do GO, nenhum destes é consensual. Contudo, estes modelos assumem a presença de vários grupos funcionais oxigenados, que influenciam as propriedades do óxido. Os grupos funcionais foram identificados como sendo majoritariamente na forma de grupos hidroxilo (OH) e epóxido (-O-) no plano basal, estando ainda presentes grupos carboxilo (COOH) e carbonilo (C=O) nas extremidades da estrutura [81].

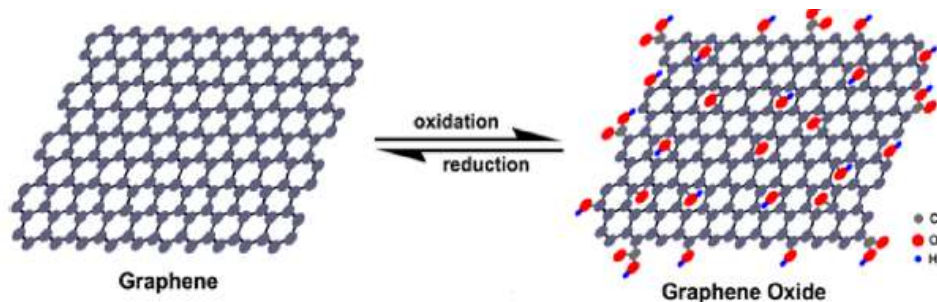


Figura 2.9: Modelo estrutural do grafeno e do óxido de grafeno. Adaptado de [81].

Tendo em conta as propriedades do GO, uma das áreas que apresenta maiores potencialidades trata-se de sensores eletroquímicos, em especialmente sensores que visam o estudo de gases [80]–[82].

Uma das propriedades do óxido de grafeno que tomaremos partido nesta dissertação é a boa dispersibilidade do composto em diversos solventes, particularmente na água. Isto acontece graças aos grupos funcionais oxigenados polares que tornam o GO fortemente hidrofílico. Esta propriedade permite a deposição de filmes finos de GO em diversos substratos, através de técnicas relativamente simples como *Layer by Layer*.

2.5.4 Nano-materiais

A nanotecnologia e os nano-materiais assistem a um desenvolvimento contínuo nos últimos anos, surgindo novas e diversas possibilidades para o uso destas tecnologias e materiais [83]. Diversos estudos e trabalho têm sido desenvolvidos no âmbito da aplicação destes materiais, na produção de sensores para serem utilizados num sistema de nariz eletrónico, e à deteção de gases, observando-se melhorias significativas em vários parâmetros como sensibilidade, seletividade e tempo de resposta [65], [84], [85].

Para melhorar a sensibilidade e resposta sensorial dos sensores atuais, tem-se realizado cada vez mais trabalhos com o intuito de produzir estruturas cada vez menores que

possam ser utilizados como os "sensores de próxima geração". Esta melhoria encontra-se relacionada com o elevado rácio área de superfície/volume que permite uma melhor sensibilidade dos sensores devido ao grande número de locais que permitem ligações entre o material e a molécula alvo [84], [85].

Desde 2000, em que pela primeira vez foram utilizados nano-tubos de carbono em sensores, que a nanotecnologia tem atraído bastante interesse, aliado ao desenvolvimento da mesma e ainda a estudos teóricos que procuram explicar os mecanismos que estão na base dos fenómenos de deteção de gases a nano-escala. Apesar de não ser apontado a aplicações específicas, pretende-se desenvolver sensores que consigam ultrapassar as limitações dos dispositivos existentes [65], [85].

Os nano-materiais, de uma forma geral, apresentam inúmeras vantagens, tais como: o elevado rácio área superficial em relação ao volume que é particularmente vantajoso visto que uma maior parte do material ficar disponível para interação com o composto alvo; uma reatividade superficial melhorada; alta cristalinidade que implica uma maior estabilidade; fácil incorporação em dispositivos microeletrónicos, com a possibilidade de uma alta densidade de integração e ainda, tendo em conta a sua dimensão um menor consumo de energia e ainda um baixo custo de produção [84].

2.5.4.1 Nanotubos de carbono

Desde a sua descoberta, em 1991, por Iijima que os Nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotubes*) têm atraído interesse das diversas áreas da ciência e tecnologia [86]. A estrutura dos CNT pode ser descrita como uma folha de grafeno enrolada sobre si mesma, formando um tubo com um diâmetro na escala dos nanómetros, sendo que neste caso, estamos perante um nanotubo de parede única (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotube*). É também possível estar na presença de diversas folhas de grafeno enroladas sobre si mesma, de forma concêntrica, obtendo então nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotube*) [87]. Na Figura 2.10 encontram-se representadas as duas diferentes estruturas que os nanotubos podem exibir.

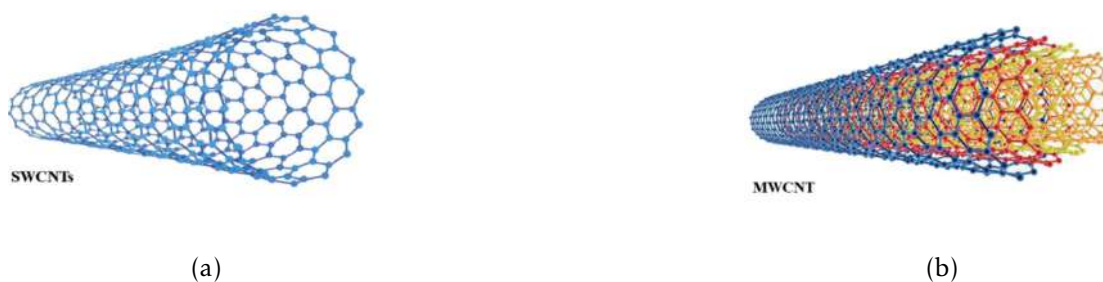


Figura 2.10: Estrutura dos SWCNT(2.10a) e de MWCNT(2.10b) [87].

Os CNT possuem excelentes propriedades mecânicas, reportando um módulo de Young de cerca de 1 TPa, térmicas, com a sua condutividade a alcançar valores de $3500 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e ainda elétricas, exibindo valores de condutividade de cerca de 10^3 S cm^{-1} , proporcionando assim uma grande versatilidade deste material nas mais diversas áreas. As propriedades exibidas pelos CNT tornam estes compostos ideais para serem utilizados em sensores [86], [87].

Diversos trabalhos realizados com sensores [86]–[92] pretendem tirar partido das inúmeras potencialidades dos CNT dado as propriedades exibidas por estes. Um rácio área superficial/volume elevado, associado às suas propriedades elétricas, leva a que sensores baseados em filmes finos de CNT a exibirem uma maior sensibilidade com limites de deteção mais baixos, superando assim muitos dos sensores convencionais já utilizados [86], [87]. Este tipo de sensores tem uma resposta particularmente positiva quando as moléculas em estudo apresentam uma tendência bem definida para doar ou aceitar eletrões. Quando na presença deste tipo de compostos, e tendo em conta o funcionamento deste tipo de sensores, haverá alterações na resistência elétrica. Contudo, para certos compostos esta variação na resistência tende a ser demasiado pequena para ser medida. A utilização de nanotubos funcionalizados surge então como opção para ultrapassar esta desvantagem. Tendo em conta que as moléculas em estudo se adsorvem ao filme fino do sensor, ao serem utilizados nanotubos funcionalizados, estar-se-á a aumentar a probabilidade dos compostos interagirem com o sensor, aumentando assim a sua sensibilidade [87].

Para a produção de filmes finos de nanotubos de carbono, diferentes técnicas podem ser consideradas, tendo em conta o objetivo pretendido [86]. A técnica de *Layer-by-layer* apresenta-se como um dos processos possíveis para a produção de filmes finos de CNT, já utilizada em diversos trabalhos [88], [90].

2.6 Técnicas de Caracterização

2.6.1 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) apresenta-se como uma importante técnica que permite o estudo e caracterização de diversas propriedades elétricas de diferentes materiais e dispositivos eletrónicos com as suas interfaces [93].

A variação das diferentes propriedades elétricas, que a técnica de EI permite estudar, pode ser simulada tendo em conta um circuito equivalente apropriado. Num circuito elétrico, existem elementos como resistências, bobinas e condensadores, que oferecem resistência à passagem de corrente elétrica. É ainda possível distinguir os circuitos elétricos tendo em conta o sentido da corrente ao longo destes, podendo ser circuitos DC, onde a

corrente apresenta sempre o mesmo sentido ao longo do circuito, e circuitos AC, onde o sentido da corrente é alternado com uma determinada frequência [58].

Num circuito DC, apenas as resistências contribuem para o entrave à passagem de corrente, sendo que a dissipação de energia ocorre sob a forma de calor. No entanto para um circuito AC, a presença de bobinas e condensadores contribuem para a oposição ao movimento da corrente, devido à formação de campos elétricos e magnéticos induzidos pela variação da corrente, ocorrendo um dissipação de energia sem perdas de calor. Deste modo, para um circuito AC, a resistência oferecida por elementos como condensadores e bobinas denomina-se Reactância, sendo a denominação de Resistência mantido para a oposição à corrente que é realizada pelo elemento resistência [58].

A impedância de um circuito AC define-se como a acção conjunta da resistência e reactância desse circuito. Considerando um circuito AC com uma resistência, uma bobina e um condensador em série e uma corrente total i , definida por um sinal sinusoidal do tipo $i(t) = I \cos(\omega t)$, em que ω representa a frequência angular [58], [94]. Tendo em conta a Lei de Ohm, o valor da tensão do elemento resistivo, v_R , será dado por:

$$v_R(t) = Ri = RI \cos(\omega t) \quad (2.2)$$

Para os restantes dois elementos presentes no circuito, a tensão da bobina, v_L , será dada por:

$$v_L(t) = \frac{di(t)}{dt} L \quad (2.3)$$

E a corrente no condensador, i_c , será dada por:

$$i_c(t) = \frac{dv(t)}{dt} C \quad (2.4)$$

Tendo em conta que a corrente é definida como a taxa temporal de carga q , ou seja, $q = \int i dt$, e calculando $\frac{di(t)}{dt}$ na equação 2.3, é possível obter:

$$v_L(t) = -wLI \sin(\omega t) = wLI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.5)$$

$$v_c(t) = \frac{q}{C} = (\frac{1}{\omega C}) I \sin(\omega t) = \frac{I}{\omega C} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (2.6)$$

É então possível observar, pela equação 2.5, que na Bobina a corrente está atrasada em $\frac{\pi}{2}$ relativamente à tensão, sendo que o oposto ocorre para o caso do condensador(2.6). Tendo em conta as amplitudes de tensão de cada elemento (Resistência, Bobina e Condensador), é possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre os valores máximos de

tensão e corrente para os três. Realizando a soma algébrica das tensões em cada elemento, é possível obter:

$$v(t) = RI\cos(\omega t) + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right)I\sin(\omega t) \quad (2.7)$$

Sendo possível reescrever a equação acima como:

$$v(t) = V\cos(\omega t) \quad (2.8)$$

Em que:

$$V = I\sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (2.9)$$

A equação 2.9 está na forma da Lei de Ohm, e definindo $X_L = \omega L$ e $X_C = \frac{1}{\omega C}$ que representam as reactâncias indutiva e capacitiva, respectivamente, é possível obter o módulo da impedância Z do circuito:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.10)$$

Sendo o módulo da tensão total do circuito definido como [58], [94]:

$$V = ZI \quad (2.11)$$

Tendo em conta a equação 2.10, é possível comparar a relação entre a impedância e a resistência e reactância a um triângulo rectângulo, em que Z corresponde a hipotenusa. O ângulo definido é denominado ângulo de fase, θ , e diz respeito ao desfasamento temporal entre a tensão e corrente, e é dado por:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X_L - X_C}{R}\right) \quad (2.12)$$

Idealmente, o valor de θ seria de $\frac{\pi}{2}$ em módulo. No entanto os circuito utilizados em instrumentação não são ideais, pelo que o valor do desfasamento θ não será de $\frac{\pi}{2}$ mas sim de um ângulo θ , pelo que surge a necessidade da realização de uma análise complexa para se poder definir este ângulo.

Considerando a relação de Euler, $e^{-j\omega t} = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$, em que j representa o número imaginário $j = \sqrt{-1}$, é possível reescrever o valor da impedância do circuito:

$$Z = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}\right) = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) = R + j(X_L - X_C) \quad (2.13)$$

Deste modo, Z é escrito na forma de um número complexo, e é possível definir Z' e Z'' como a parte real e imaginária de Z , sendo que, o vetor $Z = Z' + jZ''$ pode ser representado através de coordenadas retangulares e polares, como a Figura 2.11 mostra.

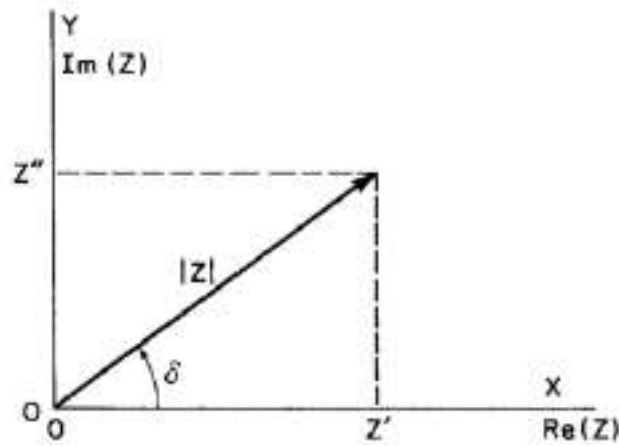


Figura 2.11: Impedância Z representada como um vetor planar com coordenadas retangulares e polares. Retirado de [58]

É então possível obter [58]:

$$Z = |Z|e^{j\delta} \quad (2.14)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.15)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.16)$$

Considerando um circuito capacitivo em modo AC, o ângulo δ também denominado como ângulo de perdas, pelo que o valor da sua tangente denomina-se fator de dissipação ou tangente de perdas, uma vez que tem em conta a dissipação de energia que ocorre nos condensadores que não são ideais, devido ao material dielétrico presente no condensador. Deste modo, a tangente de perdas também se pode definir como a relação entre a corrente dissipada pela componente capacitiva (condensador), I_C , e a corrente dissipada pela componente resistiva (resistência), I_R :

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} \quad (2.17)$$

Um bom dielétrico é então caracterizado por um baixo valor de tangente de perdas, aproximando-se de um desfaseamento ideal de $-\frac{\pi}{2}$, ou seja, a tensão está atrasada em relação à corrente para este valor [58].

A técnica de EI de consiste em colocar a interface do substrato em estudo, entre dois eletrodos condutores, sendo aplicado um estímulo elétrico do tipo sinusoidal, e por fim observar-se a resposta resultante desse estímulo. A resposta obtida pode ser gerada devido a diferentes fenômenos, como, por exemplo, o transporte de elétrons no material condutor, transferência de elétrons na interface eletrodo-amostra e o movimento de partículas carregadas ou aglomerados de átomos devido a defeitos no substrato da amostra [73]. O estímulo elétrico induzido tem por base a aplicação de um sinal variável de tensão ou corrente com frequências discretas. A aplicação de um estímulo elétrico sinusoidal permite ainda um bom rácio sinal/ruído para cada frequência escolhida e permite também a análise da linearidade da resposta do sistema [58].

A resposta obtida é posteriormente analisada através da medição da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa em função da frequência [93], [94]. Para ser possível medir ambas as componentes da impedância complexa, deve se definir um circuito equivalente, neste caso um circuito com resistência e condensadores [73]. Tendo em conta que os filmes analisados por esta técnica foram depositados sobre substratos com eletrodos interdigitados, e que estes se comparam a condensadores de placas paralelas, pode-se considerar o sistema como um circuito resistência-condensador (RC) em paralelo [58].

Considerando um circuito do tipo RC, a impedância complexa (Z^*) é dada pela equação 2.18:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} \quad (2.18)$$

em que, Z_1^* corresponde ao valor de impedância do elemento resistivo e Z_2^* ao valor da impedância do elemento capacitivo.

Deste modo é possível substituir na equação 2.18, Z_1^* por R e Z_2^* por $\frac{1}{j\omega c}$ (ω representa a frequência angular do sinal aplicado), obtendo:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega c \quad (2.19)$$

O valor da impedância complexa Z^* será dado pela seguinte equação:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.20)$$

Deste modo, a parte real (Z') e imaginária (Z'') de um circuito RC são dadas pelas equações 2.21 e 2.22, respetivamente:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.21)$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.22)$$

A resposta das partes real e imaginária da impedância são colocadas em função da frequência aplicada, obtendo assim o espectro de impedância de um circuito RC em paralelo, como se encontra representado na Figura 2.12. Obtém-se então um espectro, que ajustado com um modelo elétrico equivalente, representa uma "impressão digital" da amostra, permitindo estudar as suas propriedades e comportamentos [95].

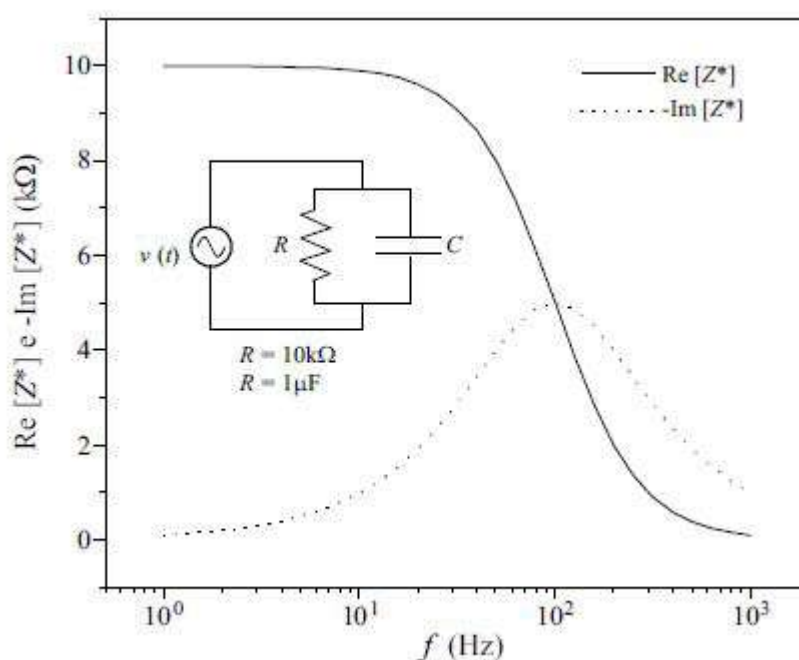


Figura 2.12: Espectro de impedância de um circuito RC paralelo. Adaptado de [94]

Através desta técnica é possível estudar diversos parâmetros associados ao material em estudo, como condutividade, constante dielétrica e concentrações de equilíbrio de espécies carregadas.

2.6.2 Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM, do inglês, *scanning electron microscopy*) é uma técnica bastante versátil aplicada com o intuito de observar fenômenos na superfície de materiais. A versatilidade desta técnica permite que sejam obtidas informações referentes à topografia, morfologia, composição e informação cristalográfica de um material. A técnica de SEM baseia-se na incidência de um feixe de elétrons altamente energético na

amostra, sendo os produtos resultantes deste processo de interação, posteriormente analisados. Os microscópios de varrimento eletrônico conseguem obter imagens detalhadas com elevada qualidade e resolução espacial até 1 nm.

Como mencionado no parágrafo anterior, para realizar uma análise recorrendo à técnica de SEM, é necessário que a um feixe de elétrons incida sobre a amostra. Deste modo, uma fonte é responsável pela geração de elétrons que serão posteriormente acelerados e confinados num feixe monocromático. Posteriormente, o feixe produzido procederá ao varrimento da amostra em estudo. Ao atingir a superfície, diversas interações ocorrem, podendo resultar em elétrons retrodispersos, secundários e de Auger e ainda raios-X e luz visível. A interação e produtos resultantes desta estão dependentes de diversos fatores, como, por exemplo, o número atômico e concentração de elétrons da amostra, bem como a energia do feixe.

Os diferentes produtos resultantes da interação do feixe com a amostra são coletados por detetores, sendo posteriormente trabalhados computacionalmente para obter a imagem pretendida. Dependendo do sinal obtido dos diferentes produtos da interação, diferentes informações podem ser observadas. Contudo, os sinais provenientes de elétrons secundários são os que permitem obter informações acerca da topografia e morfologia da amostra em análise.

2.7 Análise de Componentes Principais

Hoje em dia grandes conjuntos de dados são bastantes comuns e dada à sua dimensão, a interpretação dos mesmos torna-se bastante complexa [96]. No contexto desta dissertação, com os dados obtidos a partir do sistema de nariz eletrônico e a utilização de espectroscopia de impedância serão obtidos inúmeros dados a partir de diversas variáveis medidas por esta técnica. Surge então a necessidade de redução o número de variáveis, melhorando assim interpretação dos dados e, em simultâneo, minimizando a perda de informação.

A análise das componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) é um método de reconhecimento de padrões, linear e não supervisionado, e permite reduzir a dimensão dos dados obtidos [58], [96]. A técnica de PCA tem sido utilizada com sucesso em conjunto com sensores de gases, conseguindo distinguir as respostas dadas por um sensor ou conjunto de sensores, e-nose [64], [97].

A técnica de PCA apresenta como objetivos: a extração da informação com maior importância a partir do conjunto de dados, a redução do tamanho do conjunto de dados, simplificar a descrição dos dados e ainda permitir a análise da estrutura de observações e variáveis [98].

Tendo em conta os objetivos da técnica de PCA esta irá transformar um conjunto original de variáveis quantitativas correlacionadas num conjunto menor de novas variáveis, que não se encontram correlacionadas(ortogonais), que se denominaram componentes principais [58], [84], [96], [98].

Considerando um conjunto de dados em que j medidas descritas por p variáveis representam um vetor x e podem ser representados pela matriz \mathbf{A} com dimensão $j \times p$, em que i -ésima coluna é o vetor x_i que temos as medidas da i -ésima variável. Pretende-se então diminuir a dimensão de p , para um número menor q , sendo que para isso realizar-se q combinações lineares das colunas da matriz \mathbf{A} , que representam o vetor x com máxima variância. Estas q combinações lineares serão denominadas as componentes principais [58], [64], [96], [98].

Assim, representando graficamente as componentes principais obtidas, é possível obter uma interpretação mais simples dos resultados obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Substratos

Os substratos utilizados neste trabalho, e que são a base dos sensores utilizados no sistema de *e-nose*, foram adquiridos à *Metrohm DropSens* (Oviedo, Asturias, Espanha). Estes consistem em eléctrodos interdigitados de ouro (IDE-do inglês *InterDigitated Electrodes*) depositados sob um substrato de cerâmica. Cada substrato apresenta as seguintes dimensões: 22,8 mm de comprimento, 7,6 mm de largura e 1 mm de espessura. O espaçamento entre dedos é de 200 μm (referência IDEAU200). Na Figura 3.1 encontra-se representado o tipo de substrato previamente descrito.



Figura 3.1: Sensor com IDE, com espaçamento de 200 μm de ouro sobre substrato de cerâmica. Retirado de [99].

A escolha destes sensores teve por base as vantagens apresentadas por estes, como, a possibilidade de trabalhar com pequenos volumes de amostras e a possibilidade da realização de deposições de filmes finos na zona sensorial do substrato [99]. Os substratos de vidro BK7 com espaçamento entre dedos de 10 μm , seriam utilizados nesta dissertação, no entanto, trabalhos realizados [58], [100] com este tipo de substrato, revelaram dificuldades na identificação de compostos para valores de frequência mais baixos e na reprodutibilidade do próprio sensor.

Antes do início de qualquer tipo de medidas com os compostos em estudo nesta dissertação, procedeu-se à realização de uma caracterização elétrica dos substratos sem qualquer tipo de filme, com o objetivo de perceber se os resultados obtidos seriam reprodutíveis. Posteriormente, foram utilizados 20 substratos, para cada um dos compostos em análise, sendo que a cada tipo de filme está associado um par de substratos, visando verificar a reprodutibilidade destes e do seu comportamento elétrico. No total, foram medidos 40 sensores.

3.2 Compostos Analisados

Como já havia sido mencionado na secção 2.1, nesta dissertação serão objeto de estudo dois compostos: o Eucaliptol e o Pineno, mais especificamente o isómero α -pineno. Assim, foram adquiridos à *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha), Eucaliptol 99% (massa molecular = $154,25 \text{ g.mol}^{-1}$) e (+)- α -Pineno 98% (massa molecular = $136,25 \text{ g.mol}^{-1}$). Tanto o Eucaliptol como o α -Pineno, segundo as suas fichas de segurança (anexo I e II, respetivamente), podem provocar reações alérgicas em contacto com a pele sendo ainda nocivo por ingestão, necessária a utilização de luvas e bata aquando do uso destes compostos. Ambos os compostos estão classificados pelo regulamento (CE) pelo No. 1907/2006.

3.3 Filmes finos produzidos

Foram produzidos sete tipos diferentes de filmes finos, utilizando as técnicas *layer-by-layer* e *sputtering* já explicadas no capítulo 2 em específico no subcapítulo 2.4, sendo posteriormente depositados sobre os IDE de ouro do substrato. Na tabela 3.1 encontram-se indicados os tipos de filmes produzidos e a respetiva técnica de deposição utilizada.

Tabela 3.1: Filmes finos produzidos tendo em conta a respetiva técnica de deposição.

| <i>Layer-by-layer</i> | <i>Sputtering</i> |
|-----------------------|-------------------|
| PAH/GO | TiO ₂ |
| PEI/GO | |
| PEI/PSS | |
| PAH/MWCNT | ZnO |
| PAH/MWCNT-COOH | |

Nas seguintes secções serão apresentadas, por técnica de deposição, uma breve descrição do filme produzido e respetivos compostos e ainda as respetivas condições das técnicas de deposição que ocorreram.

3.3.1 Deposição de filmes finos pela técnica layer-by-layer (LbL)

3.3.1.1 Óxido de Grafeno(GO)

Nesta dissertação, uma solução aquosa de óxido de grafeno (GO) com concentração de 4 mg.mL^{-1} , é utilizado como polieletrólito aniônico comum em ambos os filmes de PAH/GO e PEI/GO. A solução utilizada foi adquirida à empresa *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha). Segundo a ficha de segurança, este composto (anexo V) não é considerado perigoso, no entanto, o uso de proteção como luvas e bata é aconselhável.

Para a produção de filmes finos, e em ambos os casos, a solução de GO utilizada foi elaborada adicionando 2 mL de GO a 23 mL de água ultrapura (*Direct-Q 3 UV* da *Milipore Corporation*, resistividade de $20,4 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ a 24°C).

3.3.1.2 Filmes de PAH/GO

O poli (cloridrato de alilalanina) (PAH, massa molecular = $93,56 \text{ g.mol}^{-1}$) é um polieletrólito catiónico, estando a sua estrutura molecular representada na Figura 3.2. O PAH utilizado para a produção de filmes finos nesta dissertação foi adquirido à empresa *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha). Segundo a ficha de segurança deste composto (anexo III) e tendo em conta os efeitos nocivos que pode ter em caso de inalação ou ingestão, o uso de luvas e bata tornam-se necessárias.

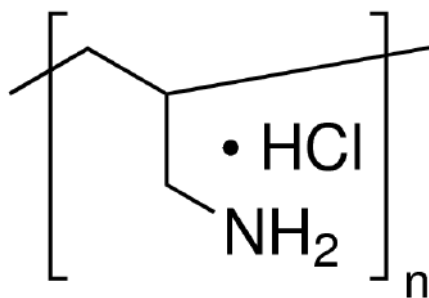


Figura 3.2: Estrutura molecular do PAH. Retirado de [101]

Para a produção de filmes finos com este composto foi preparada uma solução aquosa com concentração de 10^{-2} M . Para isso, foram pesadas $0,02380 \text{ g}$ de PAH no estado sólido e dissolvidos, num balão volumétrico, em 25 mL de água ultrapura.

3.3.1.3 Filmes de PEI/GO

O Polietilenimina (PEI, massa molecular = $43,04 \text{ g.mol}^{-1}$) é um polieletrólito catiónico, cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 3.3. Este composto foi adquirido à empresa *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha). Segundo a ficha de segurança

deste composto (anexo IV) e tendo em conta os efeitos nocivos que pode ter em caso de inalação ou ingestão, o uso de luvas e bata tornam-se necessárias.

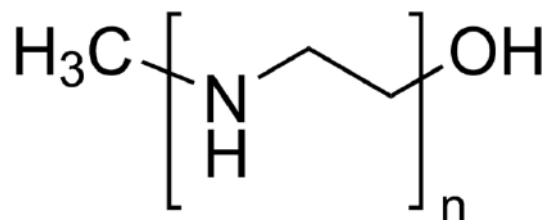


Figura 3.3: Estrutura molecular do PEI. Retirado de [102]

Para a produção de filmes finos com este composto foi preparada uma solução aquosa com concentração de 10^{-2} M. Para isso, foram pesados 0,010 76 g de PAH no estado sólido e dissolvidos, num balão volumétrico, em 25 mL de água ultrapura.

3.3.1.4 Filmes de PEI/PSS

O Poli (4-Estirenosulfonato de sódio) (PSS, massa molecular = $206,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é um polieletrólito aniónico, cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 3.4. Este composto foi adquirido à empresa *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha). Segundo a ficha de segurança (anexo VI), este composto não é considerado perigoso, no entanto, o uso de proteção como luvas e bata é aconselhável

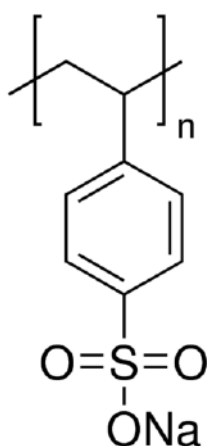


Figura 3.4: Estrutura molecular do PSS. Retirado de [103]

Para a produção de filmes finos com este composto foi preparada uma solução aquosa com concentração de 10^{-2} M. Para isso, foram pesados 0,0238 g de PSS e dissolvidos, num balão volumétrico, em 25mL de água ultrapura.

3.3.1.5 Filmes de Nanotubos de Carbono

Como já havia sido explicitado em 2.5.4.1, serão produzidos filmes finos com nanotubos de carbono recorrendo à técnica de LbL. Para a produção destes filmes foi escolhido como polieletrólito positivo o composto PAH, recorrendo a uma solução de 10^{-2} M tal como em 3.3.1.2. Os nanotubos de carbono, normais e funcionalizados, MWCNT e MWCNT-COOH respetivamente, foram utilizados como polieletrólitos negativos. Estes compostos foram adquiridos à empresa *Nanografi* (Ancara, Turquia), com 96% de pureza e com comprimento entre 10 – 30 μm .

De forma a poder utilizar os nanotubos como polielérolitos foi preparada uma solução com 0,025 g de soluto (MWCNT ou MWCNT-COOH), e dissolvidos com 22,5 mL de água ultrapura. Dadas as dificuldades que os nanotubos apresentarem em se dissolver por completo, foram ainda adicionados 2,5 mL de Dimetilformamida (DMF). Após a preparação da solução, esta foi colocada sob um agitador magnético com o objetivo de auxiliar o processo de dissolução dos nanotubos. A solução foi colocada sob o agitador durante cerca de uma hora.

3.3.2 Técnica de Layer by Layer

Tendo em conta a explicação da técnica de LbL na secção 2.4.1 do capítulo 2 e considerando os filmes apresentados entre as subsecções 3.3.1.2 e 3.3.1.5 e respetivos compostos utilizados (tabela 3.2), nesta secção apresentar-se-à as condições pelas quais foram produzidos os filmes finos através da técnica de LbL.

Tabela 3.2: Polieletrólitos utilizados para a produção de filmes finos por LbL.

| Composto | Carga polielérolito | Condições solução | |
|------------|---------------------|-------------------|---|
| PAH | Positiva | 0,02360 g | 25 mL (20,4 M Ω .cm) |
| PEI | Positiva | 0,01076 g | |
| GO | Negativa | 0,00800 g | |
| PSS | Negativa | 0,02380 g | |
| MWCNT | Negativa | 0,02500 g | 22,5 mL(20,4 M Ω .cm) + 2,5 mL (DMF) |
| MWCNT-COOH | Negativa | 0,02500 g | |

A Figura 3.5 apresenta, sob a forma de esquema, o processo de LbL realizado nesta dissertação.

Como explicado em 2.4.1, primeiramente um polielérolito positivo é adsorvido ao substrato do sensor, assim sendo, num primeiro passo (A), o substrato foi imerso, durante um minuto, numa solução de composto catiónico (PAH ou PEI), de modo a dar-se a adsorção das moléculas. Em seguida (B), e durante 30 segundos, o substrato é submerso em água ultrapura, procedendo assim à limpeza e removendo possíveis moléculas não adsorvidas do primeiro polielérolito. De modo a formar uma bicamada, o polielérolito

negativo terá de ser adsorvido, deste modo, o substrato foi imerso numa solução com composto aniónico (C), novamente durante um minuto, repetindo por último processo de lavagem. Por fim e após a produção de uma bicamada, procedeu-se ao processo de secagem do substrato realizado com um jato de azoto comprimido (99% pureza, Air Liquide, Algés, Portugal). No processo de deposição de filmes finos de nanotubos de carbono, até à imersão do substrato na solução de nanotubos, o copo com a solução de nanotubos encontrava-se sob o agitador magnético, de forma a evitar a deposição de aglomerados de nanotubos.

Este processo pode ser repetido até se atingir o número de bicamadas desejado. Neste trabalho, foram produzidos filmes finos com cinco bicamadas cada, tendo em conta trabalhos já realizados na área dos sensores [55], [78], [100], [104], pelo que o procedimento anteriormente descrito foi repetido cinco vezes. Os filmes finos produzidos por LbL são indicados (Polielétrolito Positivo/Polielétrolito Negativo)_x, onde o índice x representa o número de bicamadas produzidas.



Figura 3.5: Representação do procedimento experimental da técnica de LbL

3.3.3 Deposição de filmes finos por pulverização catódica DC (sputtering)

3.3.3.1 Filmes de Óxido de Zinco e Dióxido de Titânio

No âmbito deste trabalho foram produzidos filmes finos de Óxido de Zinco (ZnO) e Dióxido de Titânio (TiO₂). A deposição dos filmes finos de ZnO e TiO₂ será realizada pelo sistema de pulverização catódica DC assistida por cátodo magnetrão presente no Laboratório de Plasmas e Aplicações do LibPhys (LibPhys). A técnica de *sputtering* (já explicada em 2.4.2) sendo agora descrito o sistema utilizado e ainda as condições de deposição, de uma maneira mais específica a cada filme, sob as quais os diferentes ensaios realizaram-se. O sistema utilizado é apresentado na Figura 3.6.



Figura 3.6: Equipamento de *sputtering* utilizado para a deposição de filmes finos. Retirado de [73].

O sistema de *sputtering* tem na sua constituição uma câmara de vácuo, que contém o cátodo magnetrão, base para substratos e um *shutter*; uma fonte de tensão DC e duas bombas de vácuo. O cátodo dispõe de dois magnetos e um sistema de arrefecimento interno com água, e ainda um alvo de titânio ou zinco. A fonte de tensão, *Huttinger PFG 10000 DC*, que se encontra ligada ao cátodo, que permite fornecer um máximo de 1000 V de tensão, 10 kW de potência e 12,5 A de corrente. As duas bombas de vácuo encontram-se ligadas à câmara, permitindo assim atingir a pressão necessária para realizar o depósito.

A bomba rotatória, *Edwards E2M18*, efetua o vácuo primário e a bomba turbomolecular, *Pfeiffer TMH 1001 P*, é responsável pelo vácuo secundário, possuindo um controlador e um sistema de arrefecimento com água. A pressão no interior da câmara é nos indicada pelo medidor de pressão *Balzers TPG 300*, recorrendo a dois sensores, um do tipo *Pirani Pfeiffer TPR 010* e outro do tipo *Penning Pfeiffer IKR 060*. O sistema possui ainda duas válvulas de agulha que permitem a entrada de árgon (Ar) e de oxigénio (O₂).

De modo a iniciar o processo de deposição dos filmes de ZnO e TiO₂, os substratos IDEAU200 são colocados sob o porta-amostra situado diretamente abaixo do cátodo. A câmara é então fechada e a válvula de gaveta aberta. A bomba rotatória é colocada em funcionamento até se atingir uma pressão na ordem dos 10⁻² mbar no interior da câmara, momento em que se liga a bomba turbomolecular, até se atingir pressões na ordem de 10⁻⁵ mbar a 10⁻⁶ mbar. De seguida, é necessário proceder-se à limpeza do alvo. Para isso, a válvula de gaveta é parcialmente fechada e a válvula de agulha que controla o fluxo de árgon para o interior da câmara é aberta. Com o *shutter* colocado entre o alvo e os substratos, liga-se a fonte DC sendo aplicada uma potência suficientemente elevada para provocar uma descarga. No final do processo de limpeza desliga-se a fonte DC e fecha-se a válvula de entrada de árgon.

Por fim, as válvulas de árgon e oxigénio são abertas, conforme o ensaio que se realiza, até se atingir a pressão de trabalho pretendida. A fonte de tensão é novamente ligada e o shutter desviado dando-se início à deposição dos filmes. Após o tempo de deposição, desliga-se a fonte DC e as válvulas de entrada e gaveta são fechadas. Desliga-se a bomba turbomolecular e abre-se a válvula de escape para colocar a câmara de novo à pressão atmosférica.

Foram realizados dois ensaios por cada tipo de filme de forma a poder estudar a influência da atmosfera onde decorre a deposição com o desempenho do sensor. Num dos ensaios, a deposição é realizada numa atmosfera reativa com 100% de oxigénio, ZnO (100%O₂) e TiO₂ (100%O₂), enquanto no outro caso realiza-se sob uma atmosfera com 50% de oxigénio e 50% de árgon, ZnO (50%O₂) e TiO₂ (50%O₂). Os parâmetros experimentais utilizados nas deposições de ZnO e TiO₂ encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros usados para o processo de produção de filmes finos de ZnO e TiO₂.

| Filme Fino | O ₂ (%) | Ar(%) | Pressão Limpeza(mbar) | Pressão Trabalho(mbar) | Potência(W) | DDP(V) | Corrente(A) |
|------------------|--------------------|-------|-----------------------|------------------------|-------------|--------|-------------|
| ZnO | 100 | 0 | $3,75 \times 10^{-5}$ | 8×10^{-3} | 300 | 287 | 1.04 |
| ZnO | 50 | 50 | $2,70 \times 10^{-5}$ | $8,60 \times 10^{-3}$ | 300 | 380 | 0.80 |
| TiO ₂ | 100 | 0 | $5,40 \times 10^{-5}$ | $8,60 \times 10^{-3}$ | 1000 | 326 | 3.14 |
| TiO ₂ | 50 | 50 | $2,30 \times 10^{-5}$ | $8,30 \times 10^{-3}$ | 1000 | 341 | 3.19 |

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Espectroscopia de Impedância

O analisador de impedância utilizado neste trabalho foi um *Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer*, acoplado a um módulo *1296A Dielectric Interface*. Os parâmetros de análise são definidos no *software SMaRT Impedance* (versão 3.3.1), fornecendo ainda os gráficos desejados. A Figura 3.7 apresenta em forma de esquema o setup utilizado.



Figura 3.7: Setup utilizado para a realização de espectroscopia de impedância.

Recorrendo ao software *SMaRT Impedance* foram definidos os parâmetros de análise utilizados em cada medição. Na tabela 3.4 encontram-se os parâmetros utilizados ao longo dos diversos ensaios realizados nesta dissertação. No final de cada ensaio foram obtidos os valores de impedância, ângulo de perdas, admitância e capacitância. Posteriormente, a tangente de perdas com a parte real e imaginária da impedância foram obtidas.

Escolheu-se uma tensão AC baixa de 25 mV, pois, tendo em conta o espaçamento reduzido entre dedos dos substratos, o que poderia levar a um valor de campo elétrico bastante elevado, podendo danificar os sensores. Cada ensaio foi realizado 3 vezes (três *loops*) de modo a poder avaliar a repetibilidade dos resultados individuais a cada ensaio. Na tabela 3.4 apresentam-se os parâmetros escolhidos para a realização desta técnica. Por cada filme foram utilizados 2 sensores de modo a avaliar a reprodutibilidade do método.

Tabela 3.4: Parâmetros escolhidos para a realização de espectroscopia de impedância.

| DC (V) | AC (V) | Variação de Frequência | Número de loops |
|--------|--------|------------------------|-----------------|
| 0 | 0,025 | 1 Hz - 1 MHz | 3 |

3.4.2 Microscopia eletrónica de varrimento

De forma a poder analisar morfológicamente os substratos produzidos nesta dissertação recorreu-se ao microscópio eletrónico de varrimento *ThermoFischer Scientific*, modelo *Phenom ProX G6* do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. O feixe de elétrons utilizado possuía 15 keV de energia. De modo a evitar problemas de sobrecarga na superfície dos substratos, antes de serem analisados por SEM, estes foram revestidos por um filme fino (aproximadamente 20 nm) de Paládio-Crómio. Foi então possível obter através do SEM imagens para os substratos com filmes finos de TiO_2 , ZnO, (PEI/PSS)₅, (PAH/MWCNT)₅ e (PAH/MWCNT-COOH)₅, que serão apresentados no capítulo 4.

3.5 Câmara de medida

Nesta secção será elaborada uma breve descrição do sistema de ensaios desenvolvido para a realização dos diversos testes e ainda o processo de medida efetuado com cada sensor.

3.5.1 Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo utilizado nesta dissertação, foi desenvolvido pelo aluno e professores envolvidos na equipa de investigação. O objetivo deste sistema foi poder realizar os diversos ensaios num ambiente controlado e estéril, por forma a evitar contaminações cruzadas e resultados inconclusivos. Este sistema é constituído por uma câmara, com um volume de 58L - no interior da qual se encontra o porta-amostras, com o respetivo sensor, ligado ao sistema de impedância. De forma a poder colocar a câmara em vácuo, o sistema possui ainda uma bomba rotatória e uma unidade de medida de pressão. O sistema é ainda dotado de duas válvulas que estabelecem e controlam as ligações da câmara com a bomba rotatória e com a botija de ar comprimido. A Figura 3.8 apresenta em forma de esquema o sistema desenvolvido.

Um balão de fundo redondo (Figura 3.9), personalizado com duas entradas laterais e fabricado na Unidade de Investigação VICARTE (Vidro e Cerâmica para as Artes) da FCT NOVA, faz também parte do sistema. Este encontra-se ligado entre a botija de ar comprimido e a entrada controlada pela válvula de agulha. Dentro deste balão será colocado a quantidade correspondente de composto em estudo.

3.5.2 Procedimento de medidas

O objetivo desta dissertação passa por avaliar a resposta dos sensores produzidos quando expostos aos compostos orgânicos voláteis, Eucaliptol e α -Pinenol. Para isso, nos testes realizados, um intervalo de concentrações foi definido entre 68 ppm e 999 ppm, para o qual se analisa a resposta dos sensores. O intervalo de concentrações foi escolhido

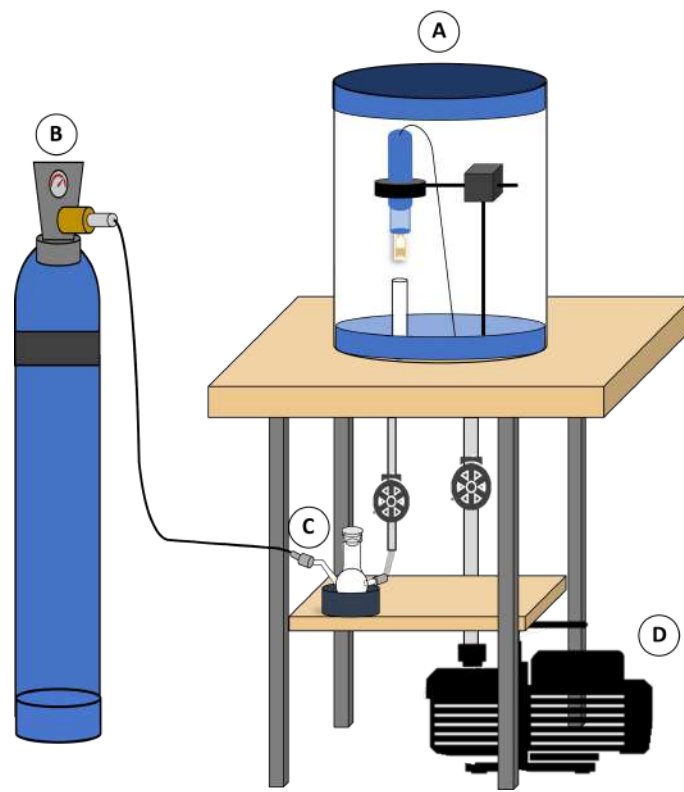


Figura 3.8: Sistema de vácuo desenvolvido no âmbito da dissertação. A) Câmara de vácuo, como porta amostras e sensor no seu interior; B) Botija de ar comprimido utilizada; C) Balão de fundo redondo; D) Bomba de vácuo.



Figura 3.9: Balão de fundo redondo produzido na unidade de investigação VICARTE.

tendo em conta as concentrações de COV libertadas pela vegetação mediterrânica (incluindo as espécies de Eucalipto [105]) e considerando as regras de segurança da utilização destes compostos em laboratório, sendo que as concentrações presentes neste intervalo, são inferiores ao limite inferior de inflamabilidade considerado para terpenos (<1% (v/v)) [106].

As concentrações utilizadas foram calculadas através da equação dos gases perfeitos (equação 3.1). Considerando o valor de Pressão de Vapor, P_{vapor} , de cada composto e os restantes valores das constantes apresentados na Tabela 3.5, é possível obter o valor de moles de composto em estudo, $n_{composto}$.

$$P_{vapor} V = n_{composto} R T \quad (3.1)$$

Tendo em conta os valores de densidade, massa molar e o número de moles para ambos os compostos, é possível calcular o volume de composto (equação 3.2).

$$V_{composto} = \frac{n_{composto} M_{composto}}{\rho_{composto}} = \frac{m_{composto}}{\rho_{composto}} \quad (3.2)$$

O número total de moles, n_T , presentes dentro da câmara pode ser calculado através da equação 3.3, considerando o valor de Pressão total, P_T , presente na tabela 3.5.

$$n_T = \frac{P_T V_T}{R T} \quad (3.3)$$

Considerando que o número total de moles, n_T , corresponde à soma do número de moles de composto, $n_{composto}$, e o número de moles de ar comprimido introduzido na câmara, n_{ar} . Através da equação 3.4 é possível calcular o número de moles de ar.

$$n_{ar} = n_T - n_{composto} \quad (3.4)$$

Considerado o valor de massa molar de ar é possível obter a massa de ar introduzida no sistema (equação 3.5).

$$m_{ar} = n_{ar} M_{ar} \quad (3.5)$$

Por fim, o valor de concentração, C , pode ser obtido através do quociente entre a massa de composto, $m_{composto}$, e a massa total, m_{total} , que corresponde à soma das massas de composto e ar, de acordo com a equação 3.6.

$$C = \frac{m_{composto}}{m_{total}} = \frac{m_{composto}}{m_{composto} + m_{ar}} \quad (3.6)$$

Tabela 3.5: Constantes utilizadas na determinação das concentrações usadas.

| | Eucaliptol | α -Pineno |
|---|------------|------------------|
| Pressão Vapor (mbar) | 2,532 | 6,333 |
| Pressão Total (mbar) | 1000 | |
| Temperatura (K) | 298 | |
| Constante de Gases, R (L mbar K ⁻¹ mol ⁻¹) | 83,14 | |
| Volume Câmara (L) | 58 | |

A análise da resposta elétrica do sensor quando exposto ao composto alvo é realizada por ordem crescente de concentração, com a primeira concentração analisada 66 ppm e a última 999 ppm, para ambos os compostos. No entanto, antes de qualquer medida realizada com composto, é realizada a medida correspondente apenas à resposta do sensor quando num ambiente limpo e sem presença de composto. Por cada sensor são então realizados 12 ensaios. Na tabela 3.6 estão apresentadas as onze concentrações, para cada composto, e a respetiva quantidade (em μL) que será posteriormente introduzida no sistema.

Tabela 3.6: Quantidade, referente a uma determinada concentração em partes por milhão (PPM), de composto introduzida para cada teste.

| Eucaliptol (μL) | α -Pineno (μL) | PPM |
|------------------------------|------------------------------------|-----|
| 5 | 5,4 | 68 |
| 8 | 8,6 | 109 |
| 15 | 16,2 | 205 |
| 23 | 24 | 315 |
| 30 | 32 | 410 |
| 37 | 40 | 506 |
| 44 | 48 | 602 |
| 52 | 56 | 712 |
| 59 | 66 | 807 |
| 66 | 71 | 903 |
| 73 | 79 | 999 |

Inicialmente, o sensor é colocado no interior da câmara e estabelece-se a ligação ao analisador de impedância. A bomba rotatória é colocada em funcionamento até a pressão na câmara atingir um valor de $1,3 \times 10^{-3}$ mbar. Após se atingir a pressão desejada, a válvula responsável pela ligação entre a câmara e a bomba é fechada. De seguida, o composto é introduzido no balão de fundo redondo, com o auxílio de uma micropipeta, pela entrada superior. A botija de gás comprimido, que se encontra ligada ao balão é aberta, com a válvula agulha que controla a entrada de composto na câmara. A mistura de

ar comprimido e composto é então evaporada para o interior da câmara até à pressão ser de $1,3 \times 10^3$ mbar. O sistema de espectroscopia de impedância é ligado, com os parâmetros já indicados previamente, permitindo assim obter os dados das propriedades elétricas do sensor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações, elétrica e morfológica, realizada aos diversos sensores elaborados neste trabalho. Relativamente à caracterização elétrica, os espectros de cada concentração referentes à impedância, valor real e imaginário da impedância, capacitância e tangente de perdas em função do logaritmo de frequência dos diferentes sensores quando expostos aos compostos em estudo. Devido ao número elevado de espectros obtidos, neste capítulo serão apenas apresentados os espectros de impedância e de tangente de perdas, estando os restantes espectros obtidos disponíveis para consulta nos anexos VII e VIII.

Todos os espectros obtidos são repetíveis, ou seja, os três *loops* efetuados são idênticos. Foi também realizada uma normalização, que será explicada neste capítulo, que permitiu obter os gráficos com os valores de impedância com frequências fixas em função do logaritmo da concentração, permitindo assim determinar qual a melhor frequência de trabalho.

4.1 Caracterização Morfológica

4.1.1 Filmes de Dióxido de Titânio

A Figura 4.1, apresenta as imagens obtidas através do SEM, que correspondem aos filmes de Dióxido de Titânio, com ampliação de x60 000, para as condições de deposição, numa atmosfera com 100%O₂(4.1a) e apenas com 50%O₂(4.1b). Com base nas imagens de SEM obtidas é possível verificar que para ambos os filmes de TiO₂ a superfície é homogênea e pouco rugosa, não sendo detectáveis alterações na morfologia da superfície com a diferente % de O₂ utilizada durante a deposição dos filmes.

4.1.2 Filmes de Óxido de Zinco

A Figura 4.2, apresenta as imagens obtidas através do SEM, que correspondem aos filmes de Óxido de Zinco depositados numa atmosfera com 100%O₂(4.2a) e apenas com 50%O₂(4.2b), com ampliação de x60 000. Para as imagens obtidas para os filmes de ZnO,

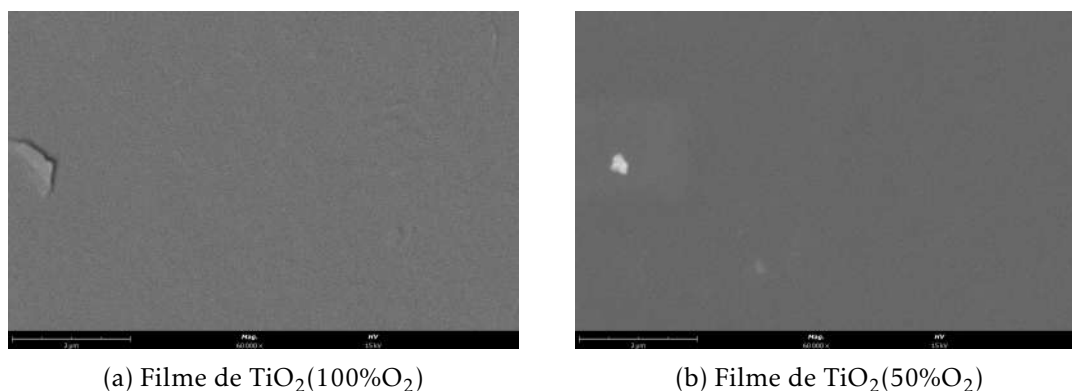


Figura 4.1: Imagens de SEM da superfície do filme de TiO_2 , com ampliação $\times 60\,000$, para ambas as duas condições de deposição.

é possível verificar uma superfície uniforme e sem defeitos. No entanto, a superfície deste tipo de filmes aparenta ter maior rugosidade, quando comparada com os filmes de TiO_2 . O filme de ZnO depositado sob uma atmosfera de 50% de O_2 apresenta uma superfície mais granular quando comparada com o filme de ZnO obtido numa descarga totalmente reactiva (100% O_2).

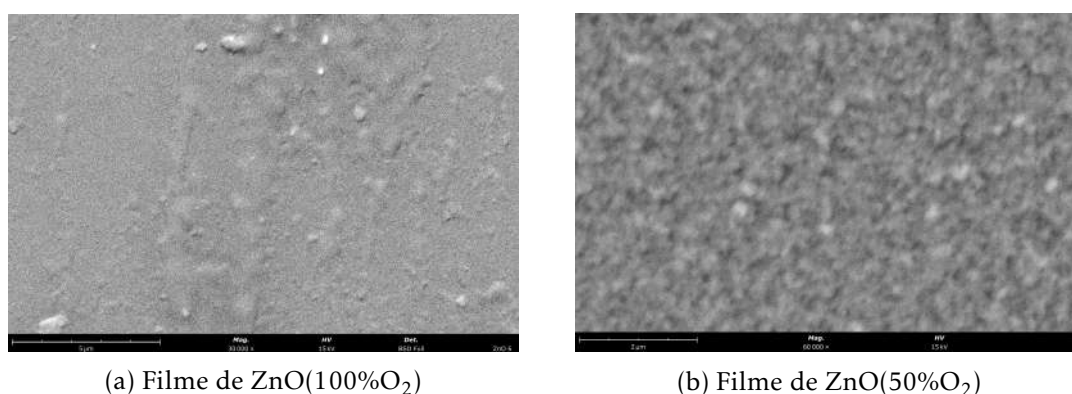


Figura 4.2: Imagens de SEM da superfície do filme de ZnO , com ampliação $\times 60\,000$, para ambas as condições de deposição.

4.1.3 Filmes de PEI/PSS

A Figura 4.3, apresenta as imagens obtidas através do SEM, que correspondem aos filmes de PEI/PSS, com 5 bicamadas, com ampliação de x3 000 (4.3a) e x30 000 (4.3b), respectivamente. Através das imagens SEM obtidas é possível observar os eléctrodos interdigitados significando que as 5 bicamadas produzidas de PEI/PSS apresentam uma baixa espessura.

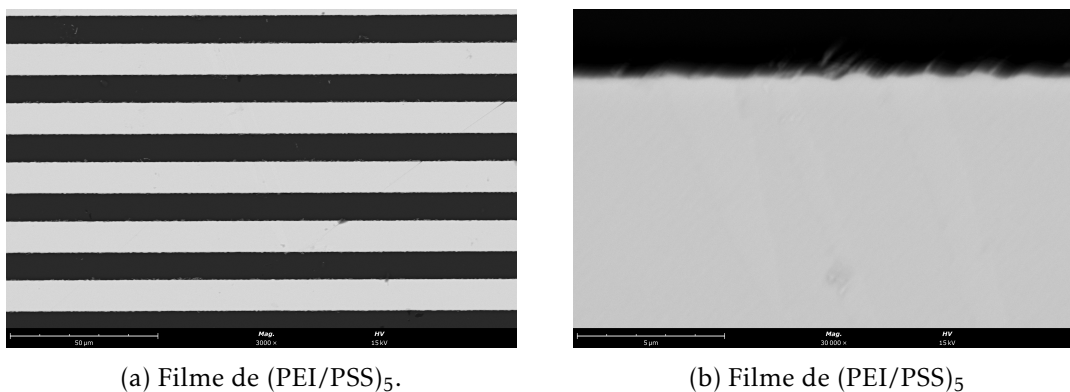


Figura 4.3: Imagens de SEM da superfície do filme de (PEI/PSS)₅, com ampliação x3 000 (4.3a) e x30 000 (4.3b)

4.1.4 Filmes de Nanotubos de Carbono

A Figura 4.4, apresenta as imagens obtidas através do SEM, que correspondem aos filmes de PAH/MWCNT (4.4a) e PAH/MWCNT-COOH (4.4b), com 5 bicamadas, com ampliação de x60 000.

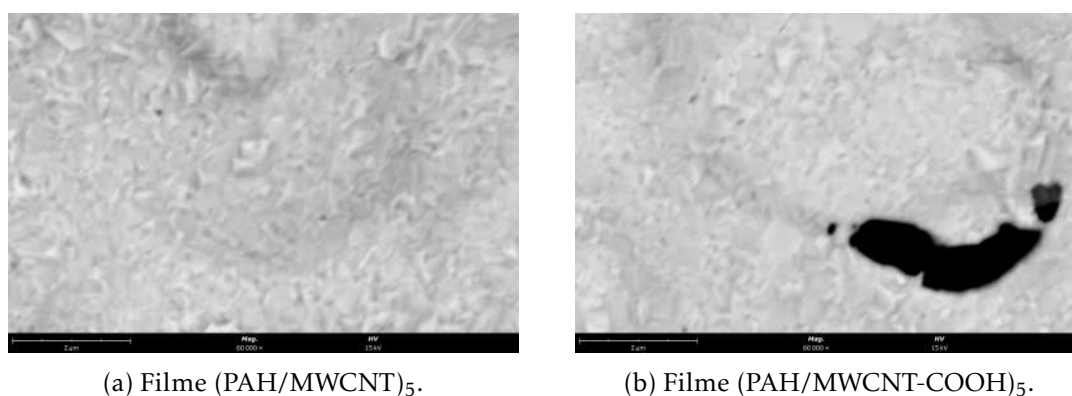


Figura 4.4: Imagens de SEM da superfície dos filmes finos de nanotubos de carbono, com ampliação x60 000

Dada baixa a espessura dos filmes de PEI/PSS, PAH/MWCNT e PAH/MWCNT-COOH, não é possível tecer comentários concretos sobre a morfologia destes filmes, tal como se pode ver pela comparação das imagens de SEM obtidas para os três tipos de filmes(ver

Figuras 4.3 e 4.4). Comparando as Figuras 4.3 e 4.4, com a Figura 4.5, que apresenta a imagem SEM obtida para o substrato IDEAU200, é possível concluir que a espessura observada resulta da rugosidade apresentada pela superfície do substrato.

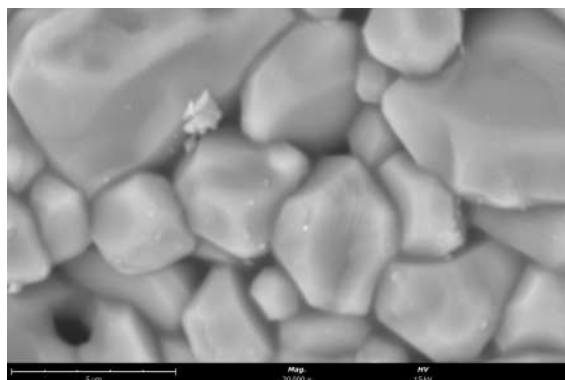


Figura 4.5: Imagem de SEM da superfície do substrato IDEAU200 sem filme.

4.2 Caracterização elétrica

Esta seção encontra-se dividida em duas subseções referentes aos compostos utilizados, o Eucaliptol e o α -Pino. Para cada composto serão apresentados os gráficos obtidos para cada um dos nove tipos de filmes finos produzidos e ainda um substrato IDEAU200 utilizado sem filme, totalizando 10 sensores por cada composto.

A análise de componentes principais foi realizada, tendo em conta os dados normalizados (Normalização Z) obtidos através de espectroscopia de impedância, de modo a reduzir o tamanho dos dados e obter um novo espaço de componentes ortogonais, em que diferentes padrões de concentração, podem ser observados e explicados.

A alteração das propriedades físicas em estudo nesta dissertação, como a impedância, capacitância e tangente de perdas, podem exibir uma relação com a concentração de composto em estudo, para um valor de frequência fixa. A equação 4.1 descreve a normalização realizada neste trabalho, em que $PF(C)$ corresponde a uma propriedade física para uma concentração específica, enquanto $PF(0\text{ ppm})$ refere-se à medida da mesma propriedade física, mas para a concentração de referência, que neste caso está definida para 0 ppm. Ao longo deste trabalho foi escolhido os valores de impedância, a uma frequência constante, para realizar esta normalização.

$$\frac{PF(C) - PF(0\text{ ppm})}{PF(0\text{ ppm})} \quad (4.1)$$

4.2.1 Eucaliptol

4.2.1.1 G-IDEAU200 *uncoated*

Na Figura 4.6a é possível verificar que um aumento da concentração de eucaliptol não se traduz numa alteração significativa da impedância medida, não sendo possível distinguir as curvas das diferentes concentrações. A Figura 4.6b permite observar que o pico observado na tangente de perdas se mantém para as diferentes concentrações, contudo para frequências inferiores a 100 Hz não é possível distinguir nenhum tipo de tendência ou curvas.

Através da normalização realizada e apresentada na Figura 4.6c que a melhor frequência de trabalho para este tipo de sensor é 1000 Hz. Não foi possível definir uma tendência linear entre o valor da impedância e a concentração de Eucaliptol.

4.2.1.2 (PAH/GO)₅

No caso dos substratos com filmes finos de (PAH/GO)₅, pela Figura 4.7a, pode-se verificar que a distinção entre as diferentes concentrações não é evidente. É ainda possível verificar que nem curvas nem o pico da tangente de perdas, observados na Figura 4.7b, se mantêm entre as diferentes concentrações.

O gráfico da impedância com frequências fixas em função da concentração encontra-se representado na Figura 4.7c. A frequência de 3,98 Hz apresenta-se como a melhor frequência de trabalho para este tipo de sensor. O valor de R^2 ainda se encontra distante de um valor ideal de 1, não sendo possível distinguir uma tendência linear entre a impedância e os valores de concentração de Eucaliptol.

4.2.1.3 (PEI/GO)₅

Para os substratos produzidos com filmes finos de (PEI/GO)₅, é possível verificar novamente que a distinção das diferentes concentrações não é evidente, sendo a amplitude da impedância semelhante à dos filmes de PAH/GO. O pico da tangente de perdas mantém-se entre as diferentes concentrações. No entanto, para frequências menores do que 100 Hz, as curvas apresentam discrepâncias, mantendo o comportamento dos sensores anteriores.

Tendo em conta a normalização realizada, não foi possível obter nenhum valor de frequência de trabalho que permitisse obter uma linha de tendência adequada, sendo o valor de R^2 bastante baixos. Apresenta-se na Figura 4.8c, a representação gráfica desta normalização para uma frequência fixa de 25,12 Hz.

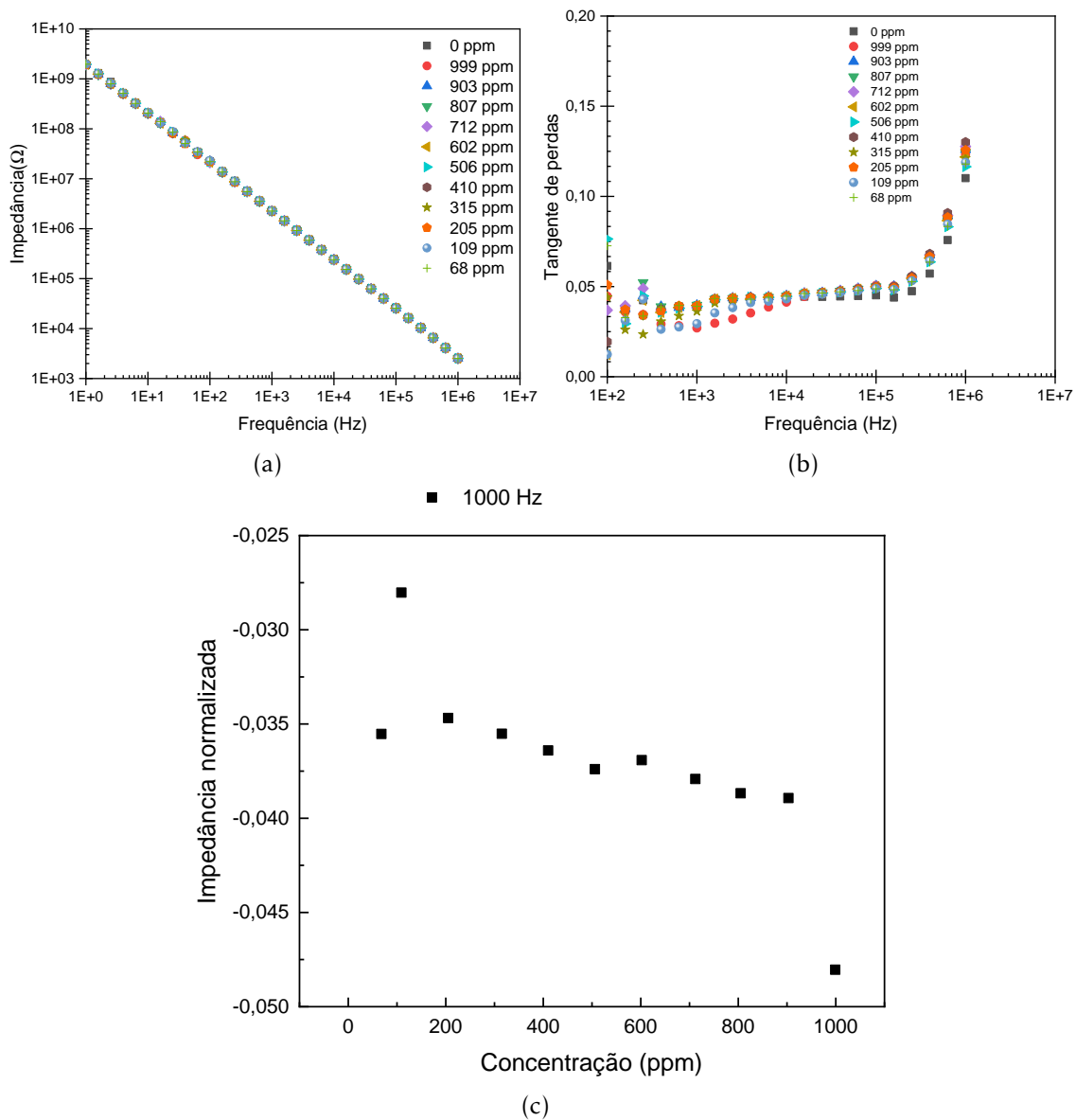


Figura 4.6: Espectros de Impedância (4.6a) e Tangente de Perdas (4.6b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.6c), para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de Eucaliptol.

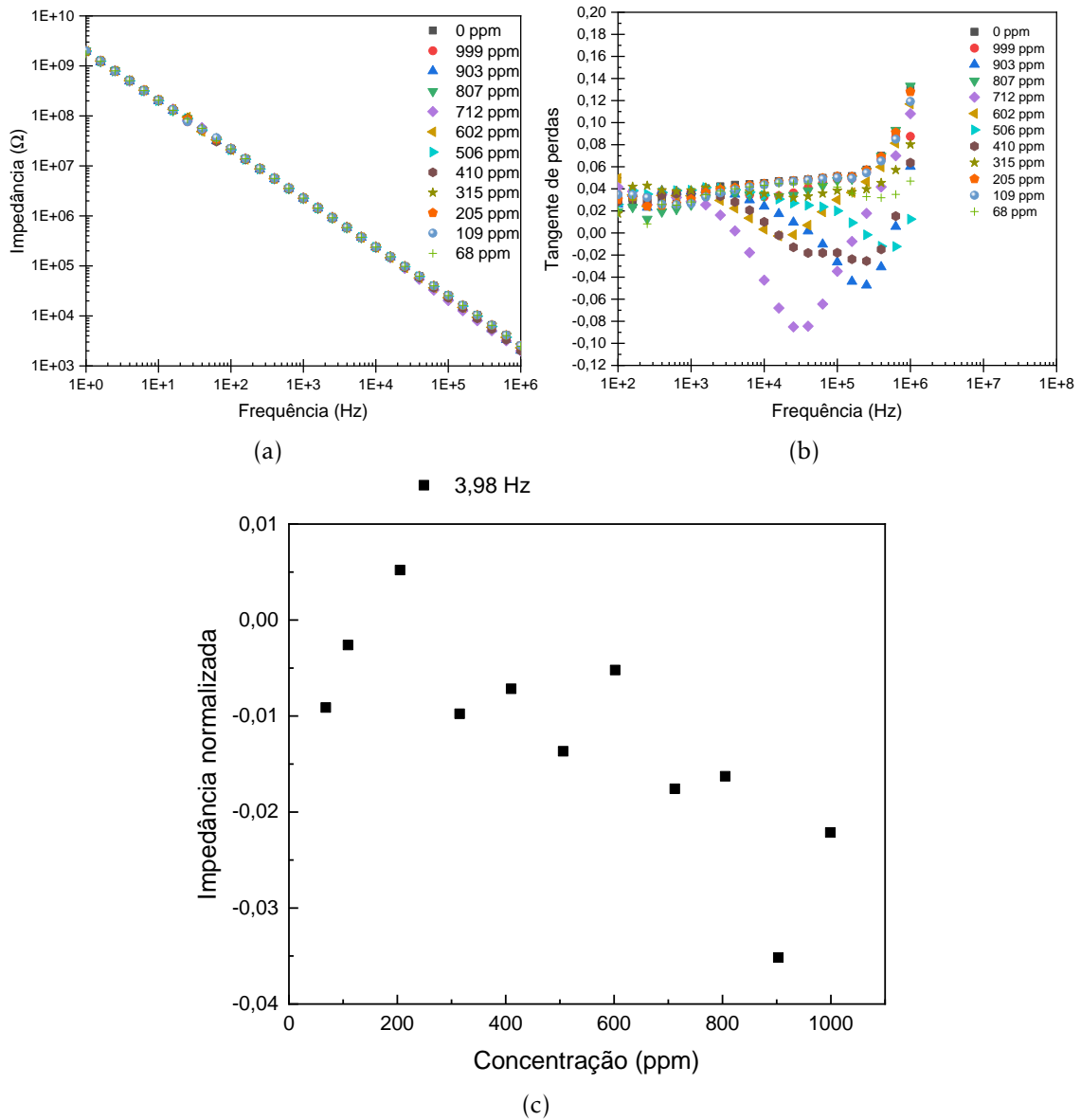


Figura 4.7: Espectros de Impedância (4.7a) e Tangente de Perdas (4.7b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.7c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de Eucalyptol.

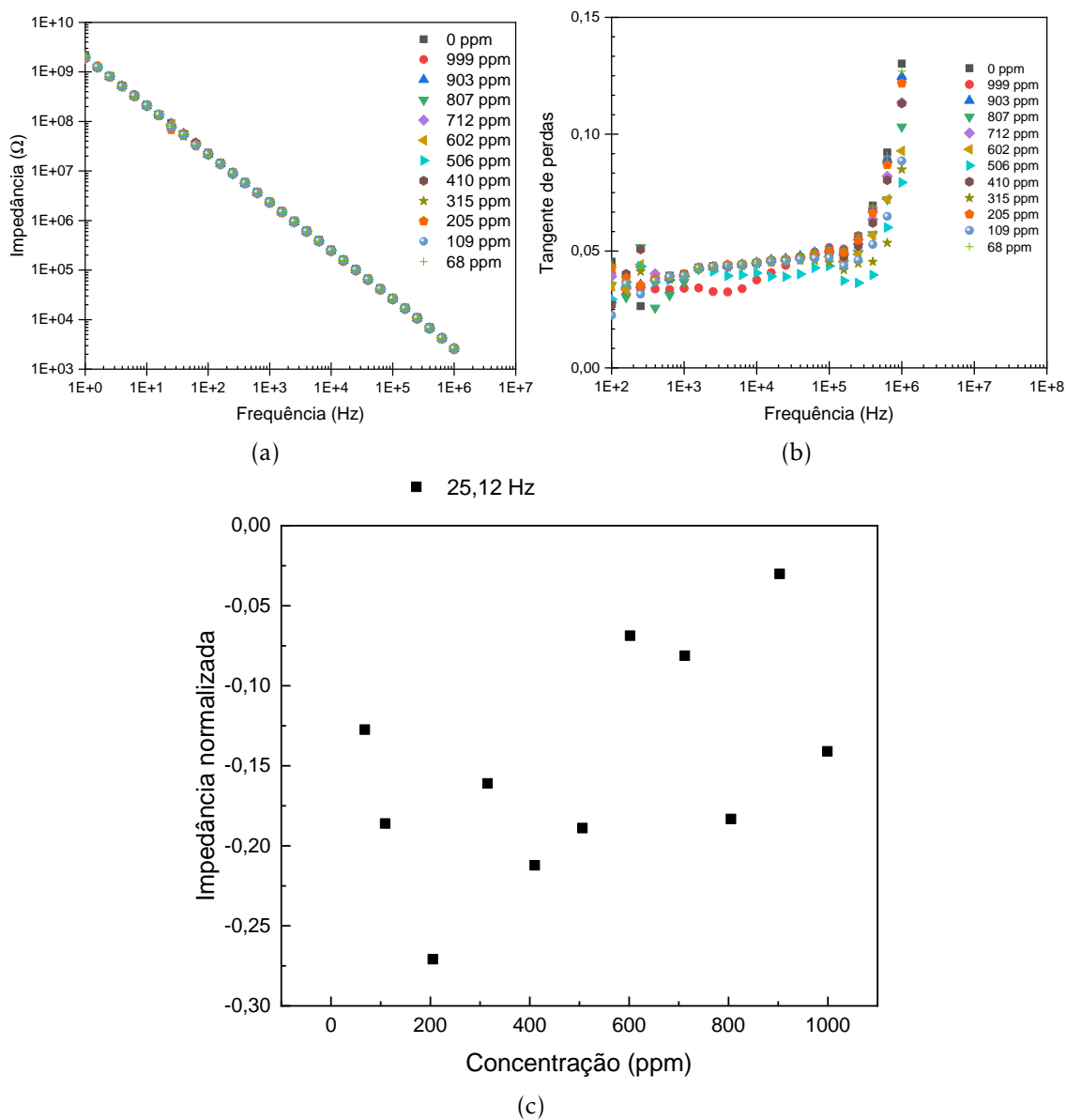


Figura 4.8: Espectros de Impedância (4.8a) e Tangente de Perdas (4.8b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.8c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de Eucaliptol.

4.2.1.4 (PEI/PSS)₅

Com os sensores produzidos com filmes finos de (PEI/PSS)₅ não é possível identificar nenhuma distinção entre as diferentes curvas de concentração como é possível verificar pela Figura 4.9a. O pico da tangente de perdas mantém-se entre as diferentes concentrações, é possível identificar distinções entre as diferentes curvas de concentração. No entanto, para frequências inferiores a 200 Hz não é possível identificar nem retirar nenhum tipo de informação.

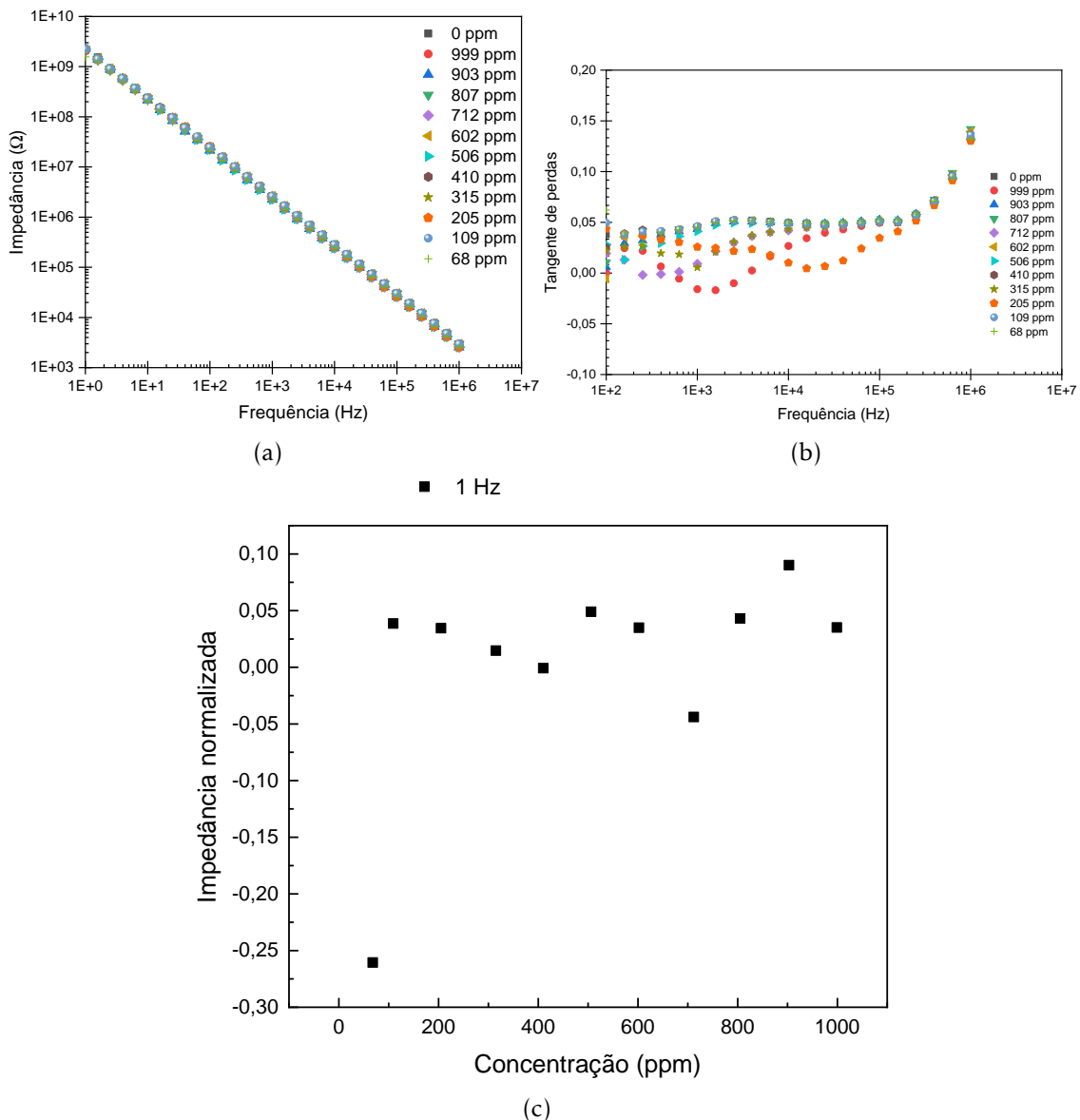


Figura 4.9: Espectros de Impedância (4.9a) e Tangente de Perdas (4.9b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.9c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/PSS) para o estudo de Eucaliptol.

A Figura 4.9c representa graficamente a normalização realizada para este sensor. Não foi possível identificar nenhuma frequência de trabalho que resultasse numa linha de tendência adequada, pelo que, a identificação de qualquer relação entre o valor de impedância e concentração não foi possível. Na Figura 4.9c apresentamos a normalização para um valor de frequência de trabalho de 1 Hz.

4.2.1.5 (PAH/MWCNT)₅

Para os filmes de PAH/MWCNT não foi possível verificar distinção entre as diferentes concentrações de Eucaliptol, como se pode verificar pela Figura 4.10a. Na tangente de perdas o pico não se alterou com as diferentes concentrações, sendo possível verificar distinção entre concentrações, na zona entre 100 Hz e 100 kHz.

No entanto, não foi possível obter nenhuma frequência de trabalho que produzisse uma linha de tendência adequada. A Figura 4.10c apresenta a representação gráfica da normalização, para uma frequência de 2,51 Hz.

4.2.1.6 (PAH/MWCNT-COOH)₅

Os filmes finos produzidos com nanotubos funcionalizados apresentaram um comportamento semelhante ao sensor anterior. Não foi possível distinguir as diferentes curvas de concentração dos compostos. No que concerne à tangente de perdas, o pico não sofreu alterações com as diferentes concentrações e foi possível verificar uma pequena distinção entre concentrações, na zona entre 200 Hz e 200 kHz.

A normalização não permitiu obter nenhuma frequência de trabalho suficientemente boa e permitisse obter uma linha de tendência satisfatória. Na Figura 4.11c encontra-se representada graficamente a normalização realizada, para uma frequência de 10 Hz.

4.2.1.7 TiO₂ (100%O₂)

Para o caso dos filmes de TiO₂, produzidos num ambiente de 100% de Oxigénio, observa-se entre 1 Hz e 100 Hz, a zona do espectro que permite a melhor distinção das diferentes concentrações de Eucaliptol, como se pode observar pela Figura 4.12a. A curva de tangente de perdas, Figura 4.12b não oferece uma boa distinção das diversas concentrações, no entanto, os picos de tangente de perdas mantêm-se com a variação da concentração.

No que diz respeito à evolução da impedância normalizada, Figura 4.12c, a 1,58Hz, a melhor frequência de trabalho, apesar de não ser possível obter uma tendência linear ao longo de todos os valores de concentração. é possível verificar uma tendência entre o aumento de concentração de composto e os valores de impedância normalizados.

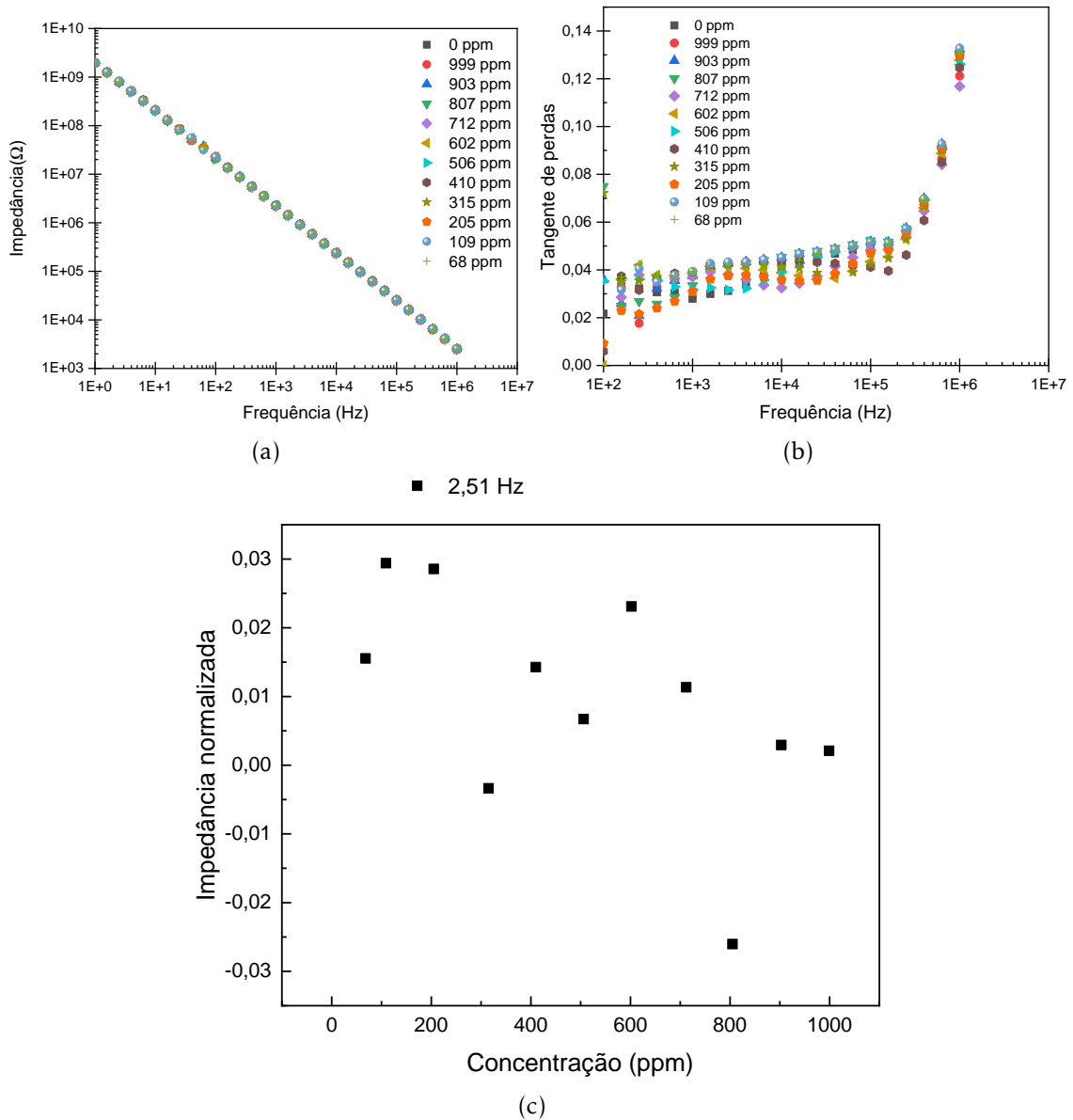


Figura 4.10: Espectros de Impedância (4.10a) e Tangente de Perdas (4.10b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.10c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/MWCNT) para o estudo de Eucaliptol.

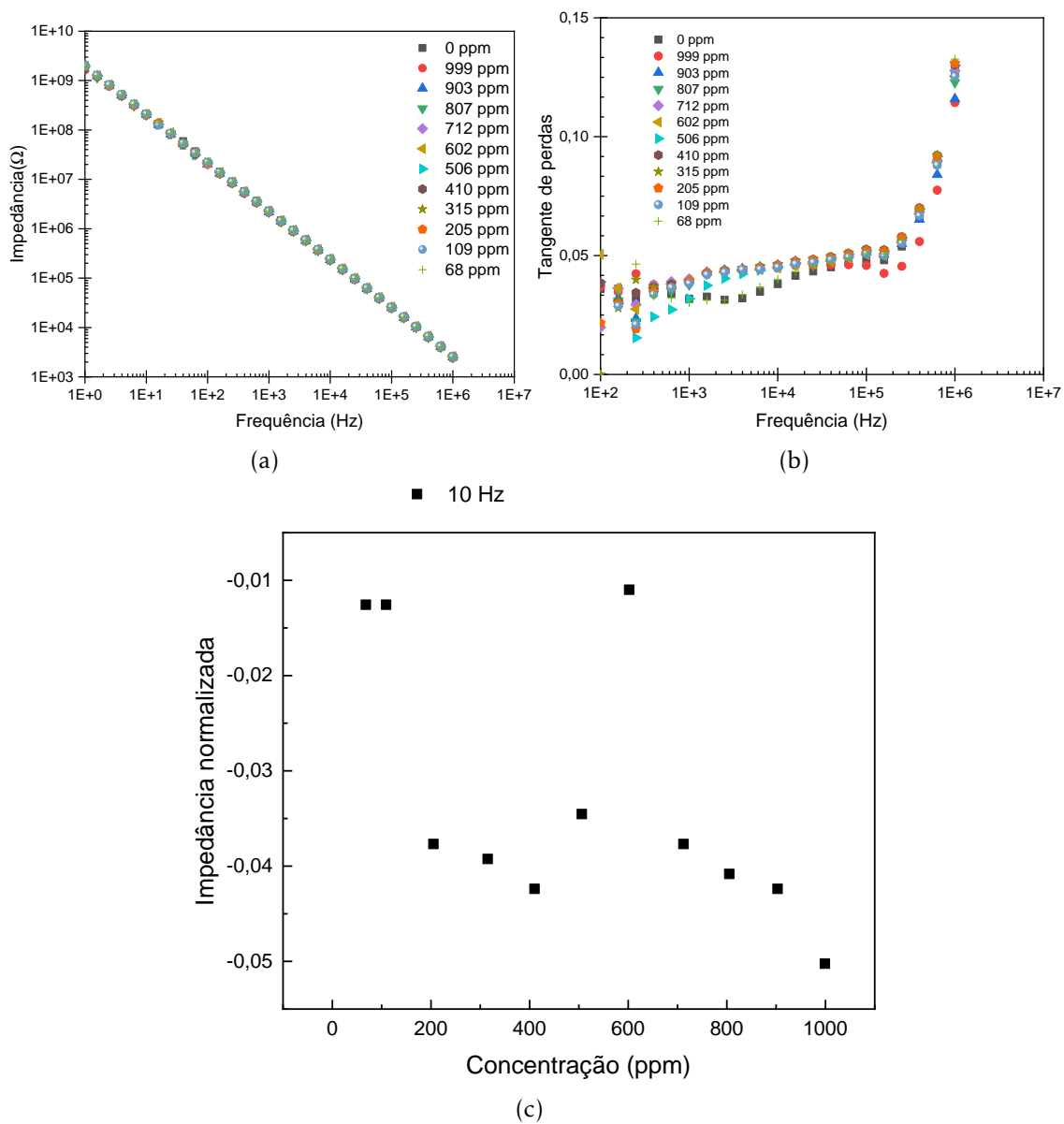
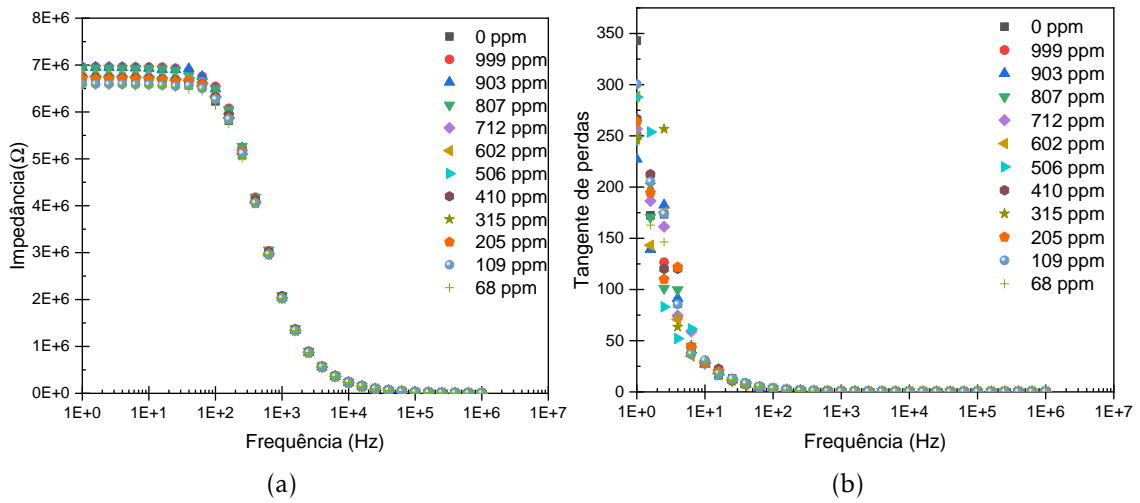


Figura 4.11: Espectros de Impedância (4.11a) e Tangente de Perdas (4.11b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.11c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/MWCNT-COOH) para o estudo de Eucaliptol.



■ 1,58 Hz

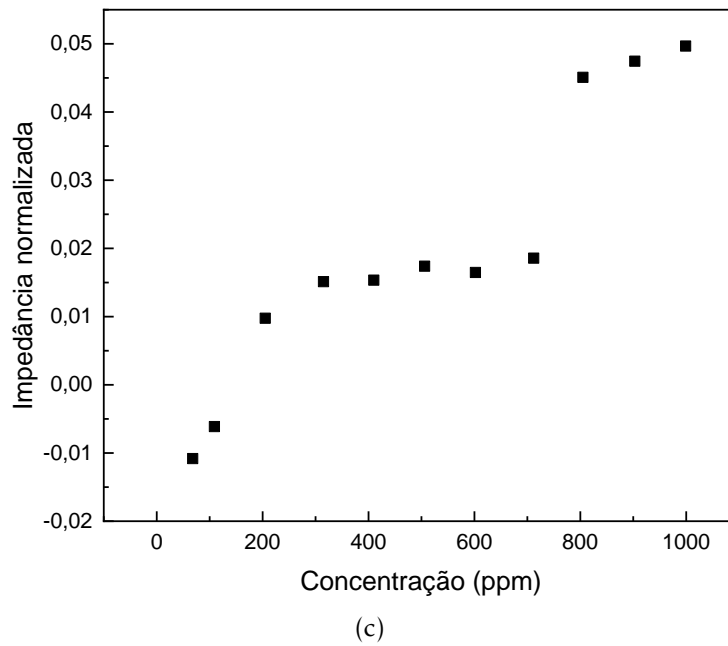


Figura 4.12: Espectros de Impedância (4.12a) e Tangente de Perdas (4.12b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.12c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ para o estudo de Eucaliptol.

4.2.1.8 TiO₂ (50%O₂)

Para os filmes finos de TiO₂ produzidos num ambiente de 50% de oxigénio e 50% de árgon, é possível observar, pela Figura 4.13a, que não existe uma distinção clara entre as curvas de impedância e as diferentes concentrações. O pico da tangente de perdas, Figura 4.13b não se alterou com a variação das concentrações, sendo novamente exibida dificuldades para frequências inferiores a 100 Hz.

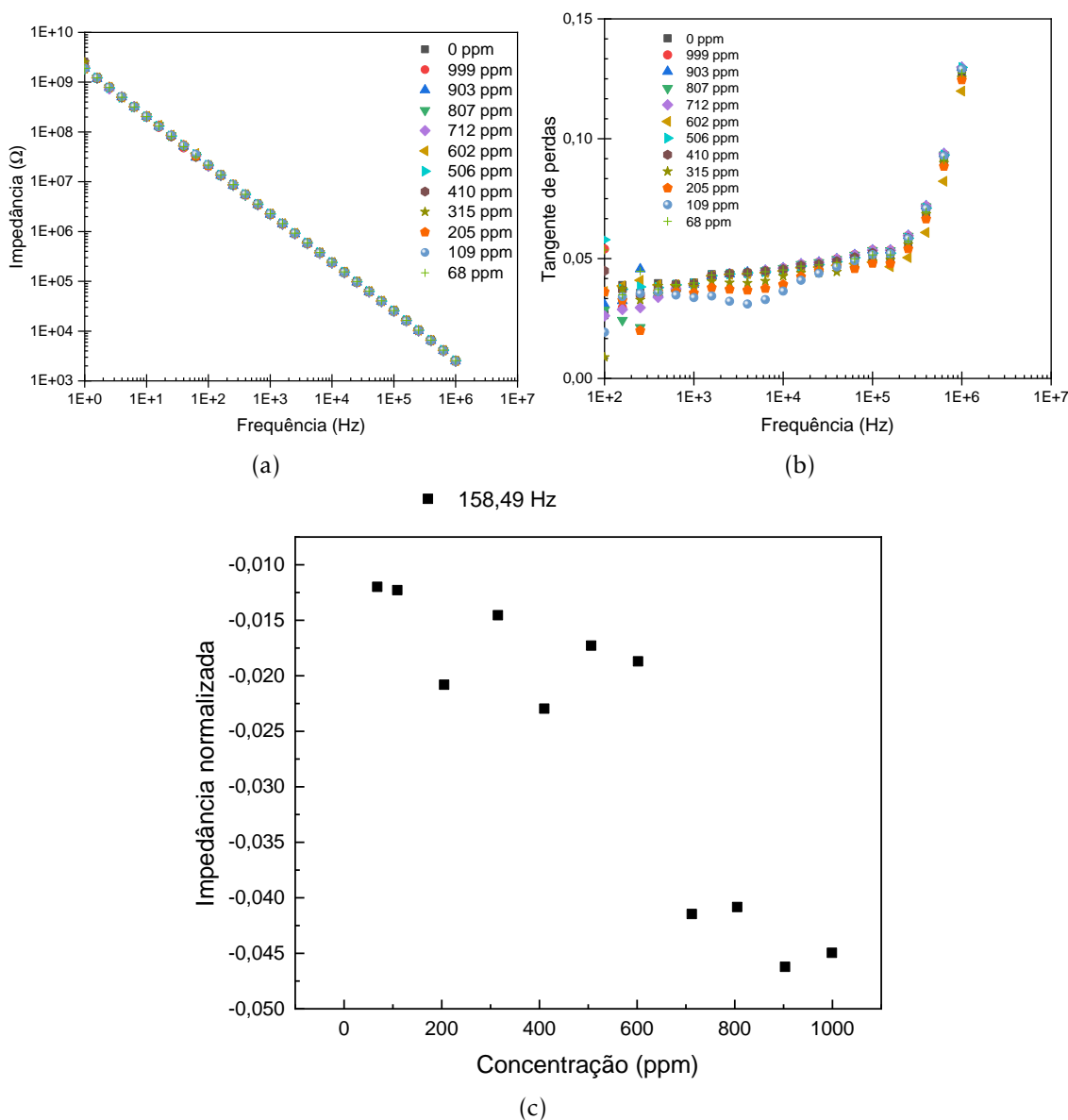


Figura 4.13: Espectros de Impedância (4.13a) e Tangente de Perdas (4.13b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.13c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de TiO₂ (50%O₂) para o estudo de Eucaliptol.

A análise das evoluções da impedância a frequência fixa com a concentração permitiu concluir que a melhor frequência de trabalho é 158,49 Hz, obtendo a representação gráfica presente na Figura 4.13c. Contudo, não foi possível verificar uma tendência linear bem definida entre os valores de impedância e concentração.

4.2.1.9 ZnO (100%O₂)

Os sensores com filmes finos de ZnO (100%O₂) apresentaram um valor máximo de impedância de cerca de 500 kΩ (valor inferior em comparação à maioria dos sensores desenvolvidos), no entanto, é possível destacar, entre 1 e 10 kHz, a distinção entre as diversas concentrações de Eucaliptol. No caso da tangente de perdas, não é possível destacar nenhuma zona de distinção entre curvas das diferentes concentrações.

Através da representação gráfica da normalização da impedância com frequências fixas, foi possível concluir que a frequência de trabalho que permite obter a linha de tendência melhor ajustada aos dados obtidos, tem um valor de 1 584,89 Hz. Esta frequência permite obter um valor de R² muito próximo de 1 (0.9809). É possível verificar uma relação linear entre o aumento da concentração e o aumento da impedância.

4.2.1.10 ZnO (50%O₂)

Para este tipo de sensores, os valores de impedância foram os mais baixos até agora, apresentando um valor máximo de 62,5 Hz. No entanto, foi possível distinguir as diversas curvas de concentração na região de 1 Hz e 1 kHz. Na tangente de perdas não houve distinção entre as curvas de concentração e o seu pico não se alterou com as diferentes concentrações.

A normalização da impedância com frequências fixas, apresentada na Figura 4.15c, tem como melhor frequência de trabalho 1,58 Hz, com um valor de R² de 0.9710. Verificou-se uma tendência crescente da impedância com o aumento da concentração do composto.

4.2.2 α-Pineno

4.2.2.1 G-IDEAU200 *uncoated*

Na Figura 4.16, encontram-se representados os gráficos de impedância (4.16a) e tangente de perdas (4.16b), ambos em função da frequência. É possível observar que não existe uma distinção entre as curvas de impedância das diferentes concentrações. O pico da tangente de perdas também se mantém inalterado.

Os resultados da normalização realizada não permitiram encontrar uma frequência de trabalho apropriada, dificultando a ocorrência de uma tendência linear. A Figura 4.16c apresenta a representação gráfica da normalização, com a frequência de 1,58 Hz. Como se

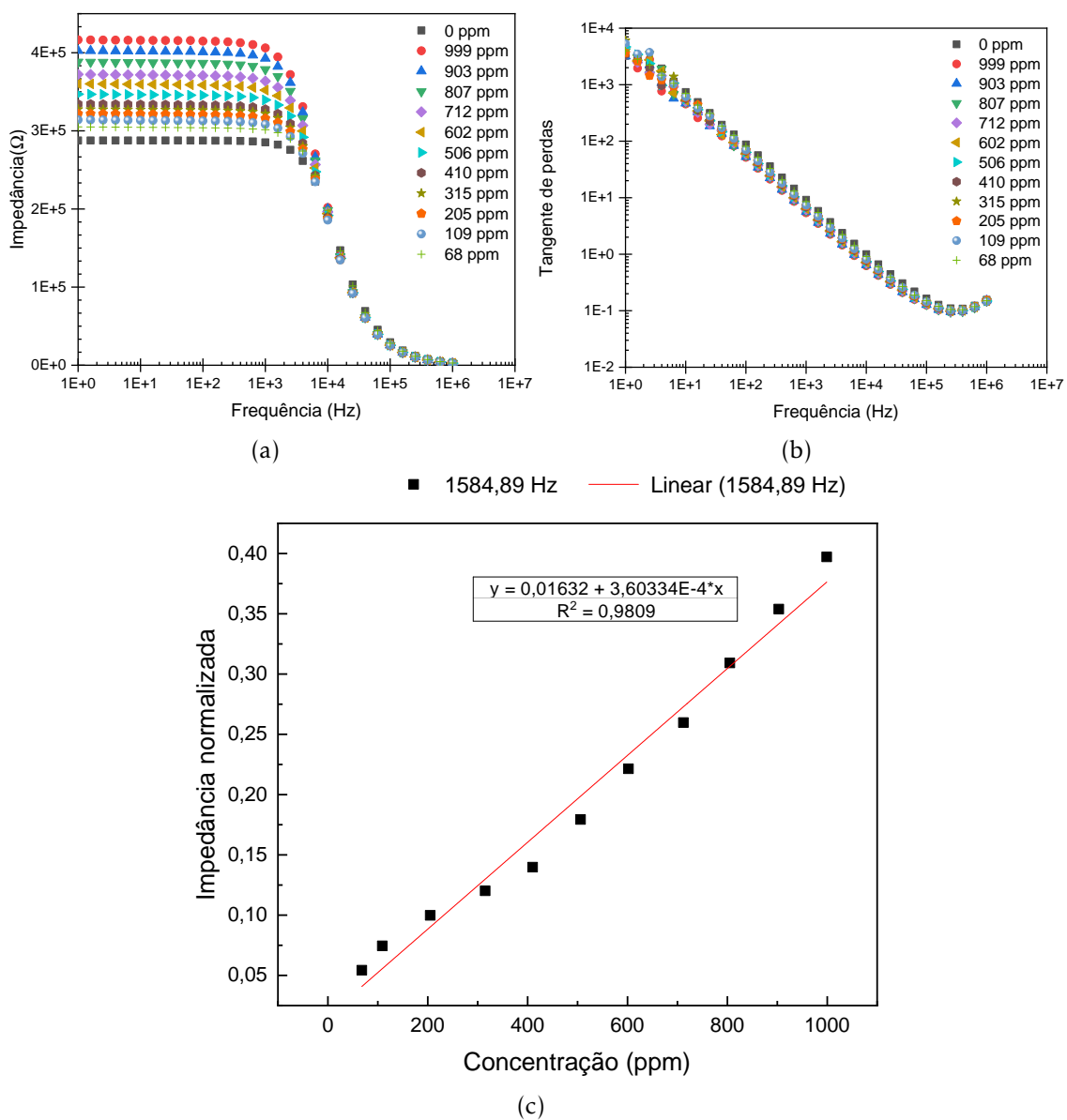


Figura 4.14: Espectros de Impedância (4.14a) e Tangente de Perdas (4.14b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.14c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO(100%O₂) para o estudo de Eucaliptol.

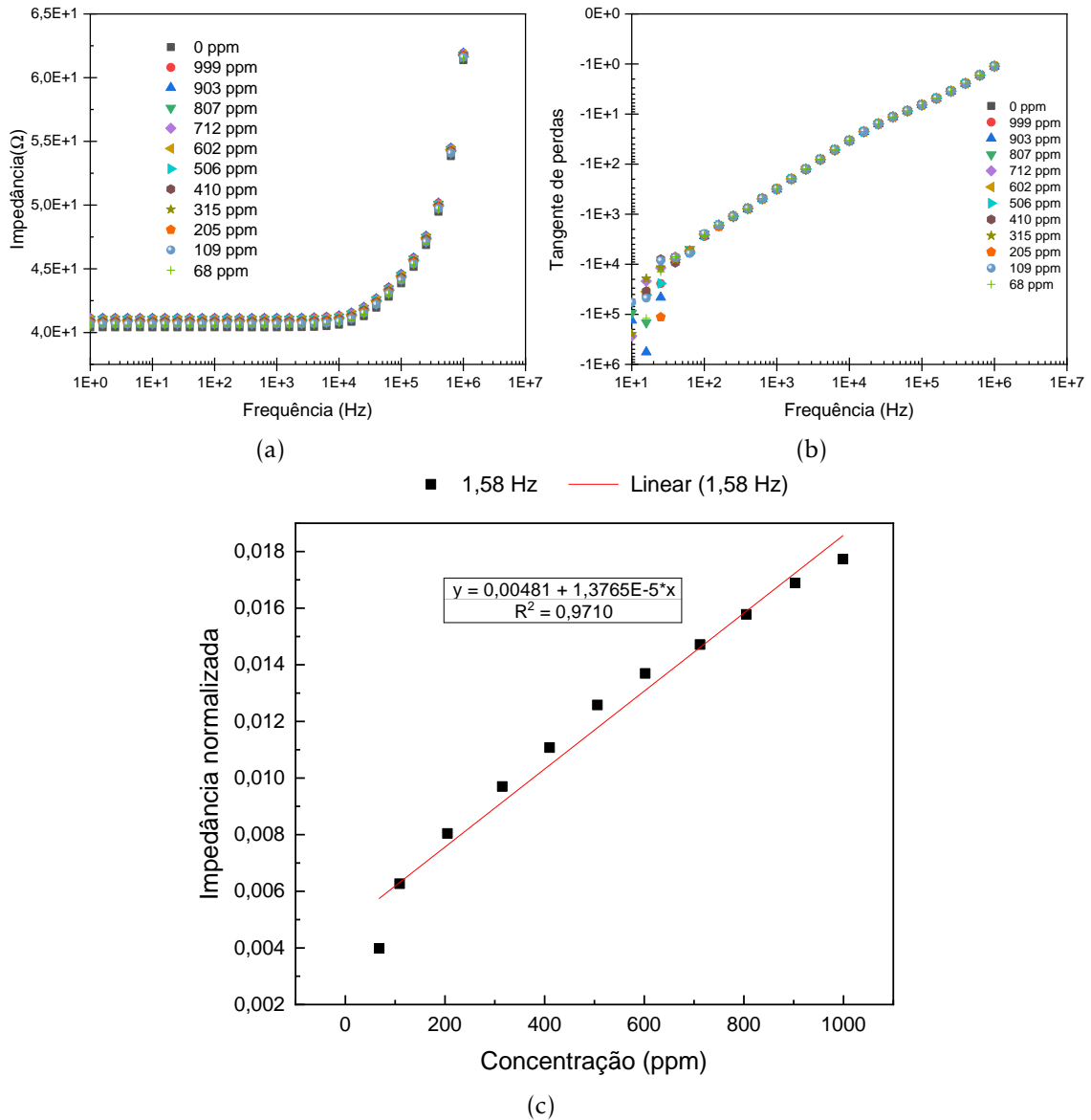


Figura 4.15: Espectros de Impedância (4.15a) e Tangente de Perdas (4.15b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.15c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (50%O₂) para o estudo de Eucaliptol.

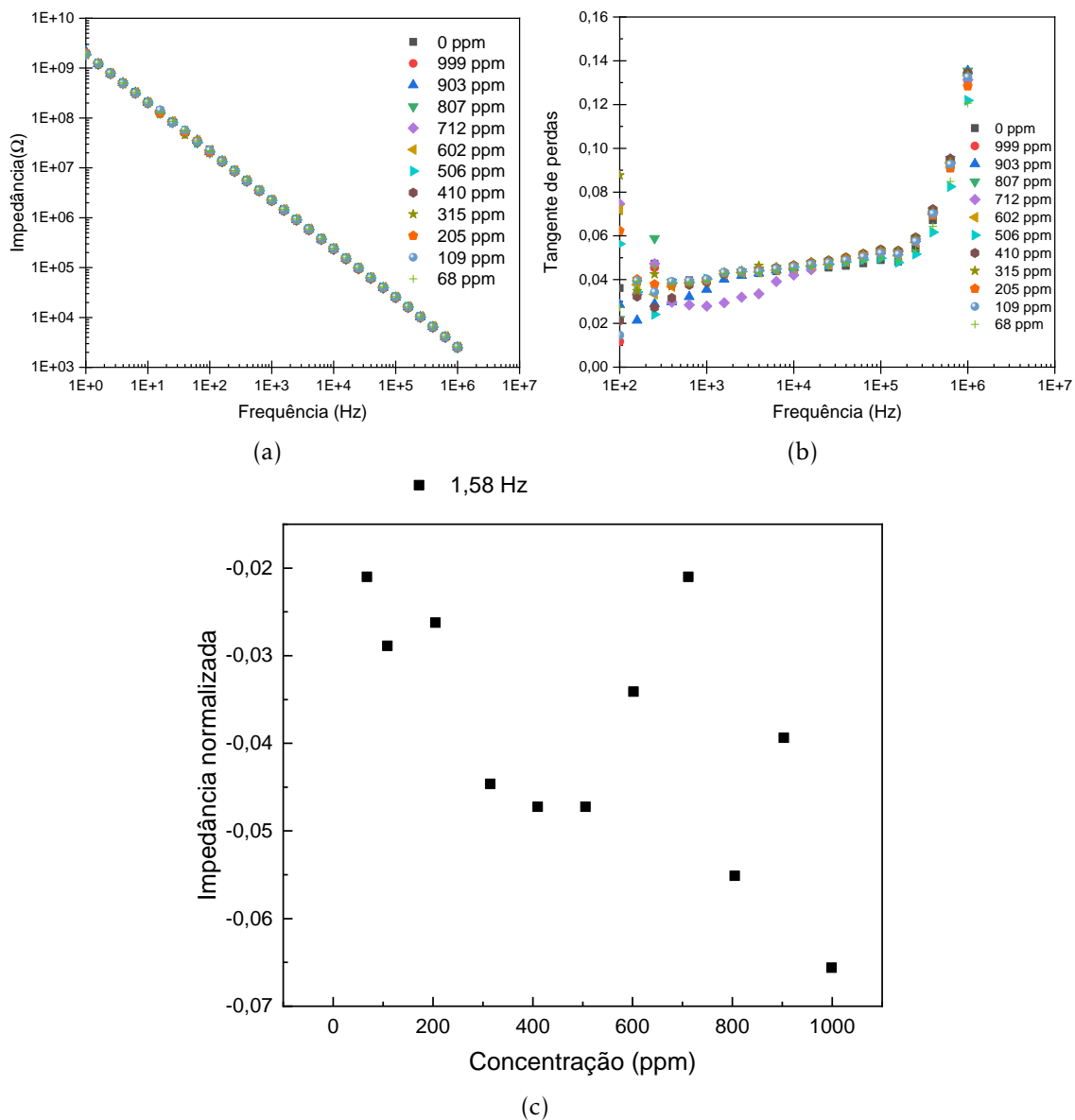


Figura 4.16: Espectros de Impedância (4.16a) e Tangente de Perdas (4.16b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.16c), para um sensor G-IDEAU200 sem filme fino o estudo de α -Pineno.

pode observar, não é possível observar uma tendência bem definida e definir uma relação entre os valores de impedância e a concentração.

4.2.2.2 (PAH/GO)₅

Para os sensores em que filmes finos de PAH/GO foram utilizados é possível observar que não é possível uma distinção evidente entre as curvas das diversas concentrações e o pico da tangente de perdas é mantido com a variação da concentração, conforme os espectros obtidos (Figura 4.17a e 4.17b),

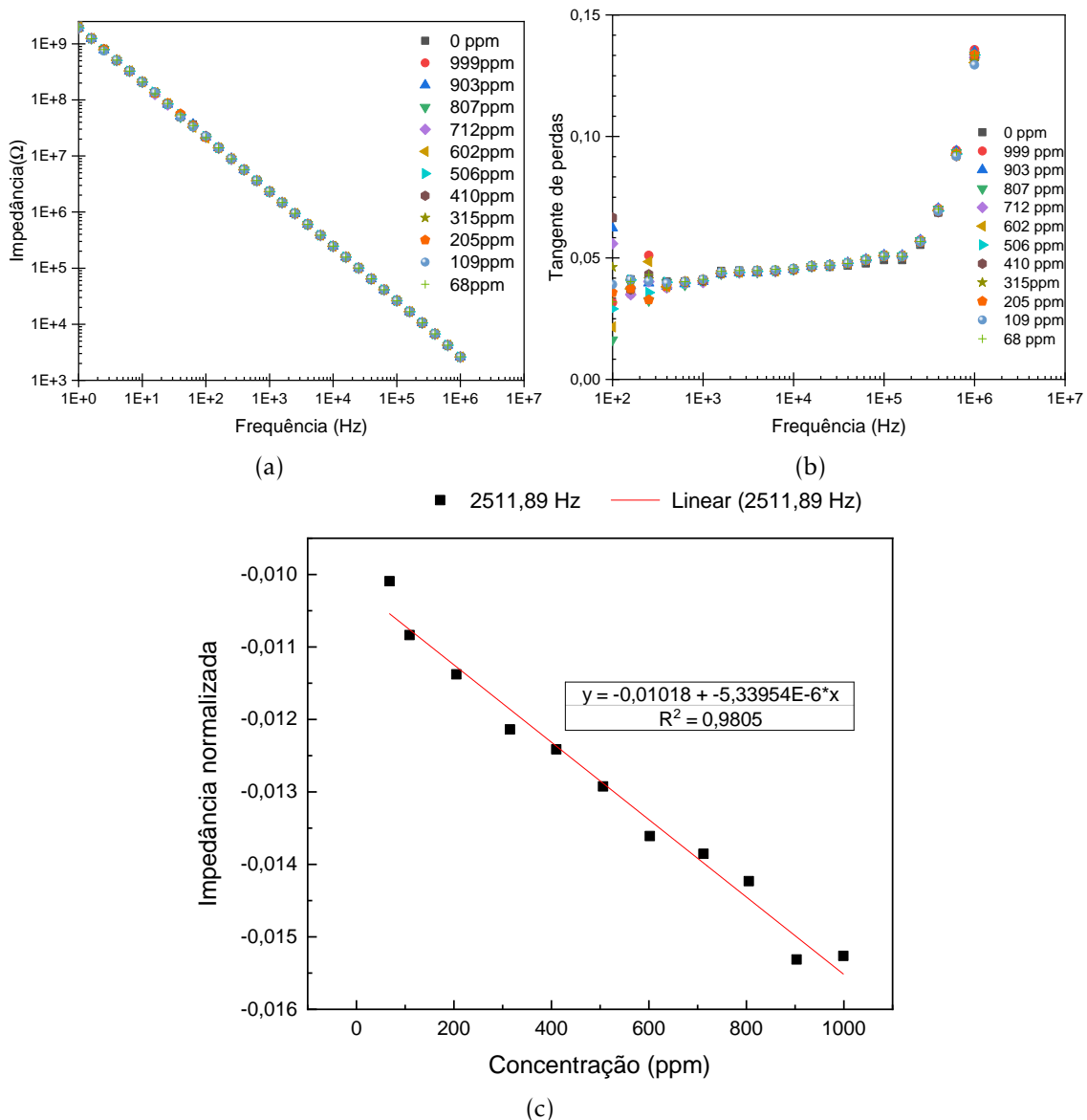


Figura 4.17: Espectros de Impedância (4.17a) e Tangente de Perdas (4.17b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração 4.17c, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de α -Pinoeno.

A normalização realizada (Figura 4.17c) permitiu concluir que a melhor frequência de trabalho é 2511,89 Hz. É possível concluir que com um aumento da concentração do composto resulta numa diminuição da impedância.

4.2.2.3 (PEI/GO)₅

Os espectros obtidos com os filmes finos de PEI/GO, apresentados nas Figuras 4.18a e 4.18b, não apresentam nenhuma distinção entre as diversas curvas de concentrações. O pico da tangente de perdas mantém-se com as diferentes concentrações.

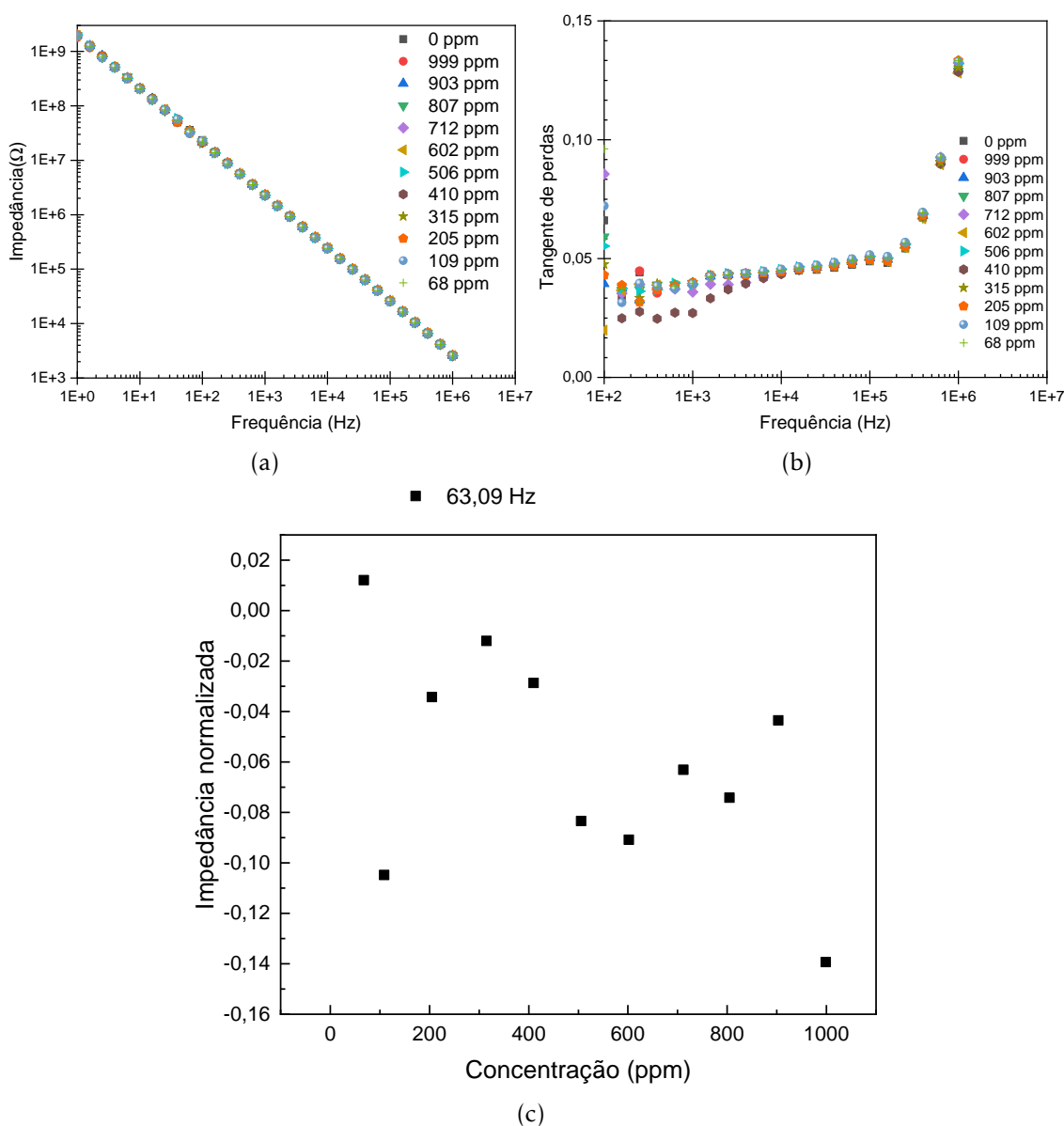


Figura 4.18: Espectros de Impedância (4.18a) e Tangente de Perdas (4.18b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.18c), para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de α -Pinoeno.

Tal como já havia acontecido para os substratos sem filme, não foi possível obter nenhuma tendência linear evidente. Na Figura 4.18c apresenta-se a normalização realizada. A esta normalização está associada uma frequência de trabalho de 63,09 Hz.

4.2.2.4 (PEI/PSS)₅

Nas Figuras 4.19a e 4.19b encontra-se o espectro da impedância e tangente de perdas, respetivamente, em função da frequência. É possível observar que as curvas não apresentam nenhuma distinção entre as diferentes concentrações em ambos os espectros. No caso do espectro da tangente de perdas, é possível observar que o pico desta se mantém com as diferentes concentrações.

Novamente, não foi possível destacar uma tendência linear apropriada. Na Figura 4.19c está representada a normalização efetuada para este sensor, com um valor de frequência 25,12 Hz.

4.2.2.5 (PAH/MWCNT)₅

Os espectros, apresentados na Figura 4.20, obtidos com os filmes de PAH/MWCNT permitem destacar valores de impedância inferiores aos obtidos anteriormente (Figura 4.20a). Neste caso o valor máximo de impedância obtido foi de cerca de 65kΩ. É ainda possível destacar uma ligeira distinção entre as diferentes curvas de concentração na região entre 1 Hz a 10 kHz. As curvas da tangente de perdas não apresentaram nenhuma distinção entre as diferentes concentrações (4.10b).

A Figura 4.20c, que corresponde à representação gráfica da normalização. A normalização realizada permitiu concluir que para a melhor tendência linear ($R^2 = 0.8262$) corresponde a frequência de trabalho de 158.49 Hz. Contudo não foi possível destacar uma tendência linear ao longo de todas as concentrações, sendo observado um comportamento aproximadamente linear entre os valores de concentração 410 e 999 ppm, que aquando do aumento da concentração de composto, haverá um aumento da impedância.

4.2.2.6 (PAH/MWCNT-COOH)₅

Para os sensores que utilizaram filmes finos de PAH/MWCNT-COOH e segundo os espectros apresentados na Figura 4.21, é possível distinguir a medida do sensor realizada unicamente com o filme, das restantes curvas das diferentes concentrações, que entre elas não permitem nenhuma distinção (Figura 4.11a).

Nenhuma das frequências fixas utilizadas para a normalização permitiram obter uma linha de tendência evidente. A normalização, cuja frequência de trabalho obtida é de 39810,72 Hz encontra-se na Figura 4.21c.

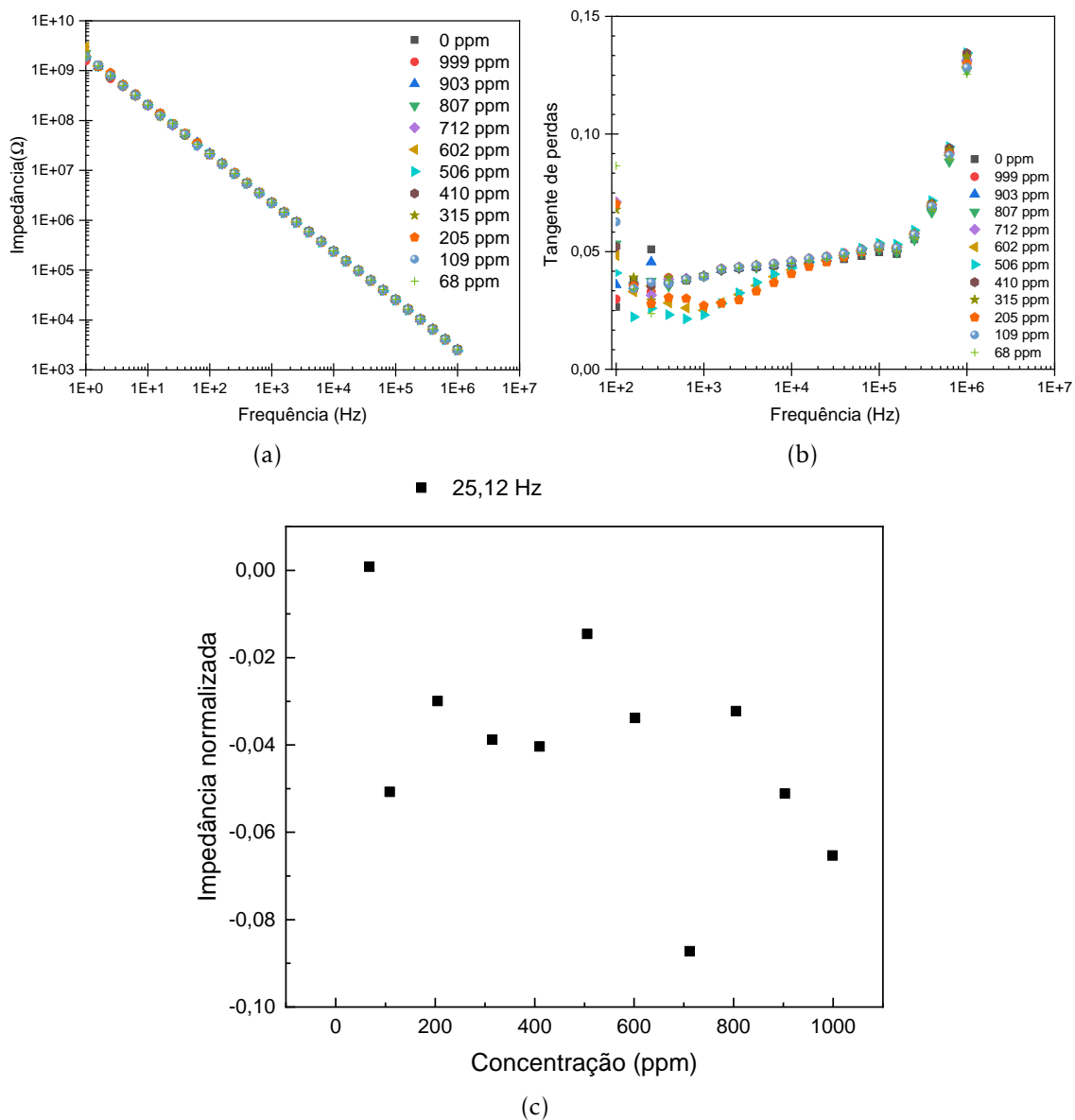


Figura 4.19: Espectros de Impedância (4.19a) e Tangente de Perdas (4.19b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.19c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/PSS) para o estudo de α -Pineno.

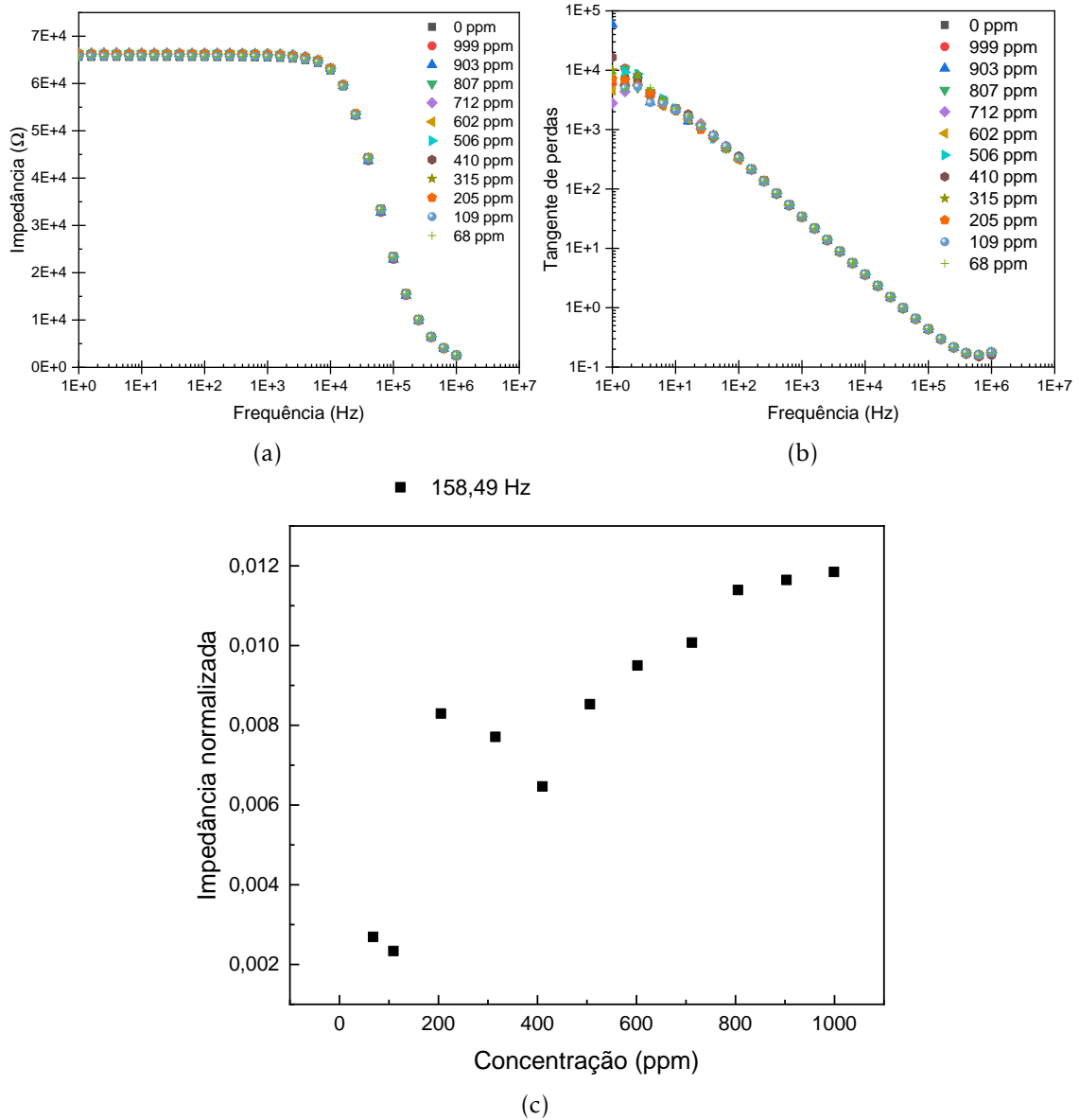


Figura 4.20: Espectros de Impedância (4.20a) e Tangente de Perdas (4.20b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.20c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT) para o estudo de α -Pinoeno.

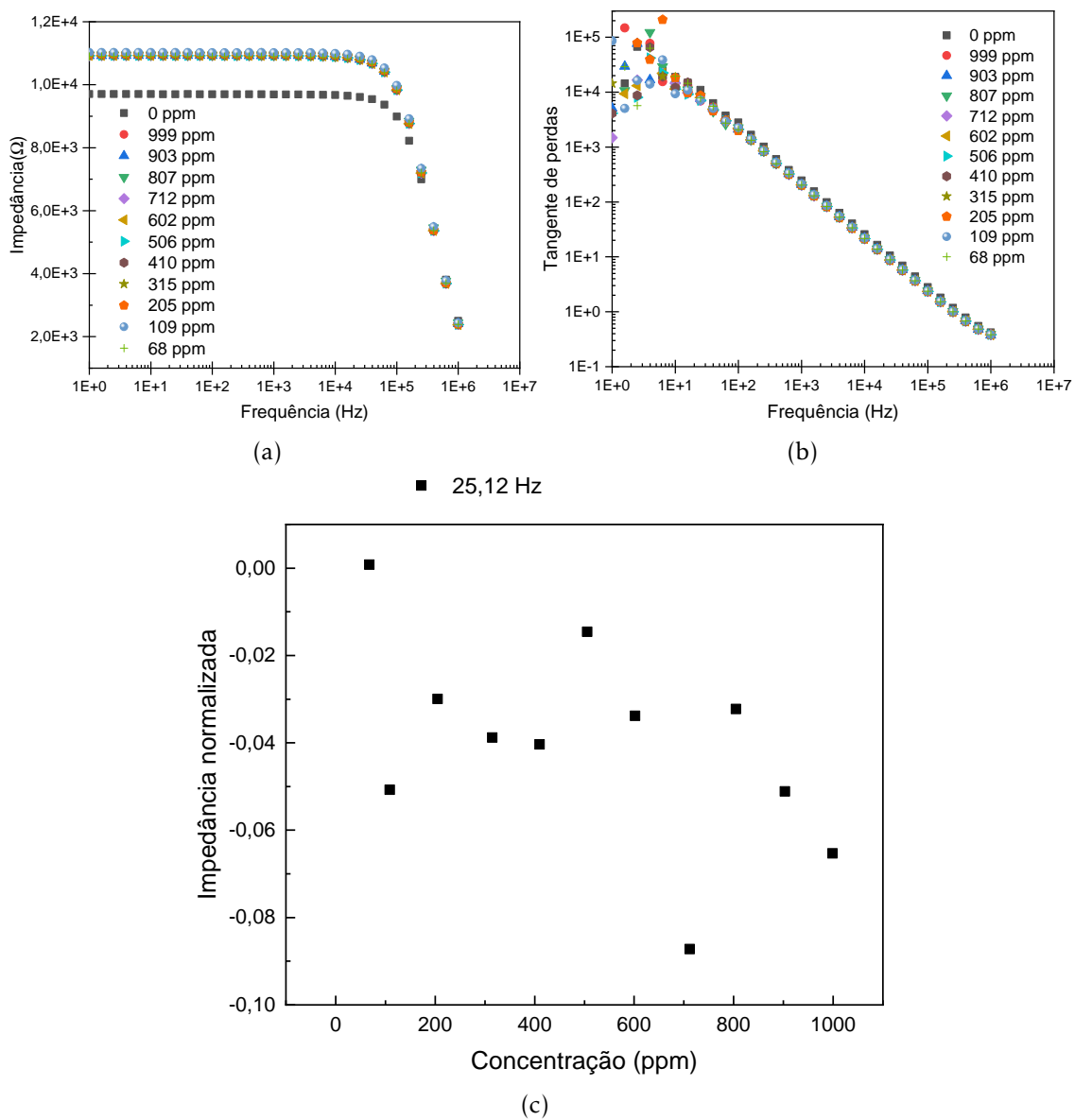


Figura 4.21: Espectros de Impedância (4.21a) e Tangente de Perdas (4.21b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.21c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT-COOH) para o estudo de α -Pineno.

4.2.2.7 TiO_2 (100% O_2)

Para o caso dos filmes de TiO_2 (100% O_2) é possível observar pelas Figuras 4.22, que não existe uma distinção clara entre as diferentes concentrações de α -pineno. Contudo, o pico da tangente de perdas é mantido com a variação de concentração, mas novamente e para frequências inferiores a 300 Hz não é possível destacar qualquer curva ou tendência.

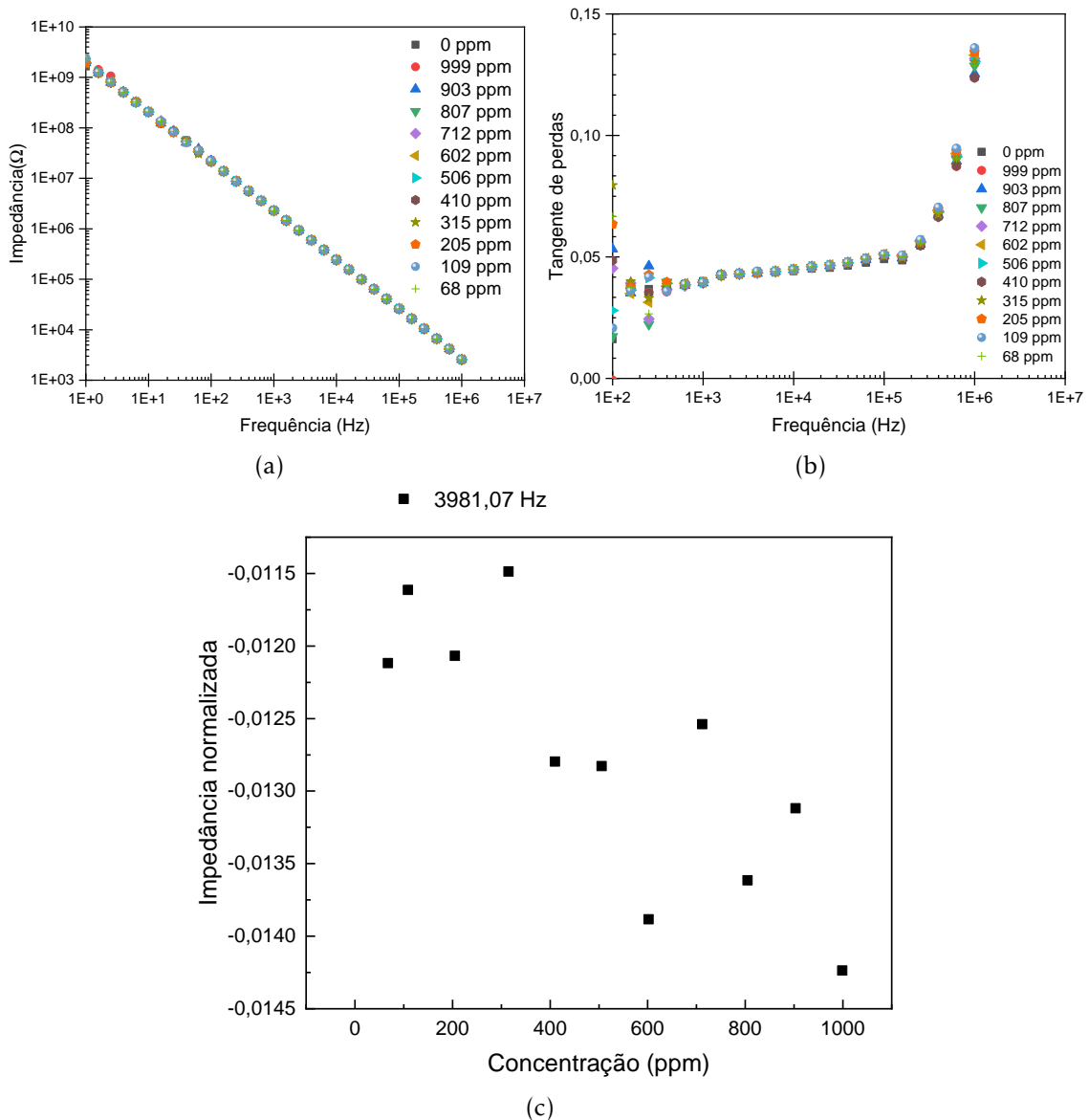


Figura 4.22: Espectros de Impedância (4.22a) e Tangente de Perdas (4.22b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.22c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO_2 (100% O_2) para o estudo de α -Pineno.

No que diz respeito à normalização realizada, Figura 4.22c não foi possível obter uma tendência linear explícita, sendo a frequência de trabalho de 3981.07 Hz.

4.2.2.8 TiO₂ (50%O₂)

No que concerne aos filmes de TiO₂ (50%O₂), os resultados não se mostram muito diferentes dos obtidos com os sensores anteriores de dióxido de titânio, não havendo uma distinção entre as diferentes curvas de concentração e com o pico da tangente de perdas a manter-se constante com a variação da concentração, como se pode observar nas Figuras 4.23a e 4.23b. Para frequências inferiores a 300 Hz, novamente, não é possível evidenciar nenhuma curva concretamente.

Através da normalização realizada para este tipo de filmes não foi possível obter uma frequência de trabalho que tivesse associada a uma tendência linear apropriada. Para a melhor frequência de trabalho, com o valor de 39810.72 Hz não sendo possível retirar conclusões sobre a variação da impedância com o aumento da concentração. Na Figura 4.23c encontra-se representada graficamente a normalização.

4.2.2.9 ZnO (100%O₂)

Para os filmes de Óxido de Zinco, depositados num ambiente de 100% de Oxigénio, e de acordo com espetros obtidos, representados nas Figura 4.24, é possível destacar uma distinção das diferentes concentrações. Esta distinção ocorre na região de frequências entre 1 e 100 Hz. O pico da tangente de perdas mantém-se constante com a variação das concentrações, como se pode observar na Figura 4.24b.

Pela normalização realizada foi possível concluir que a melhor frequência de trabalho para este tipo de sensor é 3,98 Hz, tendo sido obtido um valor de R² 0.9221 para a tendência linear. Verifica-se uma tendência decrescente da impedância com o aumento da concentração. A representação gráfica da normalização encontra-se na Figura 4.24c.

4.2.2.10 ZnO (50%O₂)

Para os filmes de ZnO (50%O₂) não foi possível destacar nenhuma zona que permitisse a distinção entre as diferentes curvas de concentrações (Figura 4.25a). Contudo, o pico da tangente de perdas manteve-se constante com a variação das diferentes concentrações (Figura 4.11b).

Os resultados obtidos pela normalização realizada permitem apresentar como frequência de trabalho, o valor de 39817.18 Hz. Pela Figura 4.25c é possível verificar que não é possível verificar uma tendência linear entre da impedância e os valores de concentração.

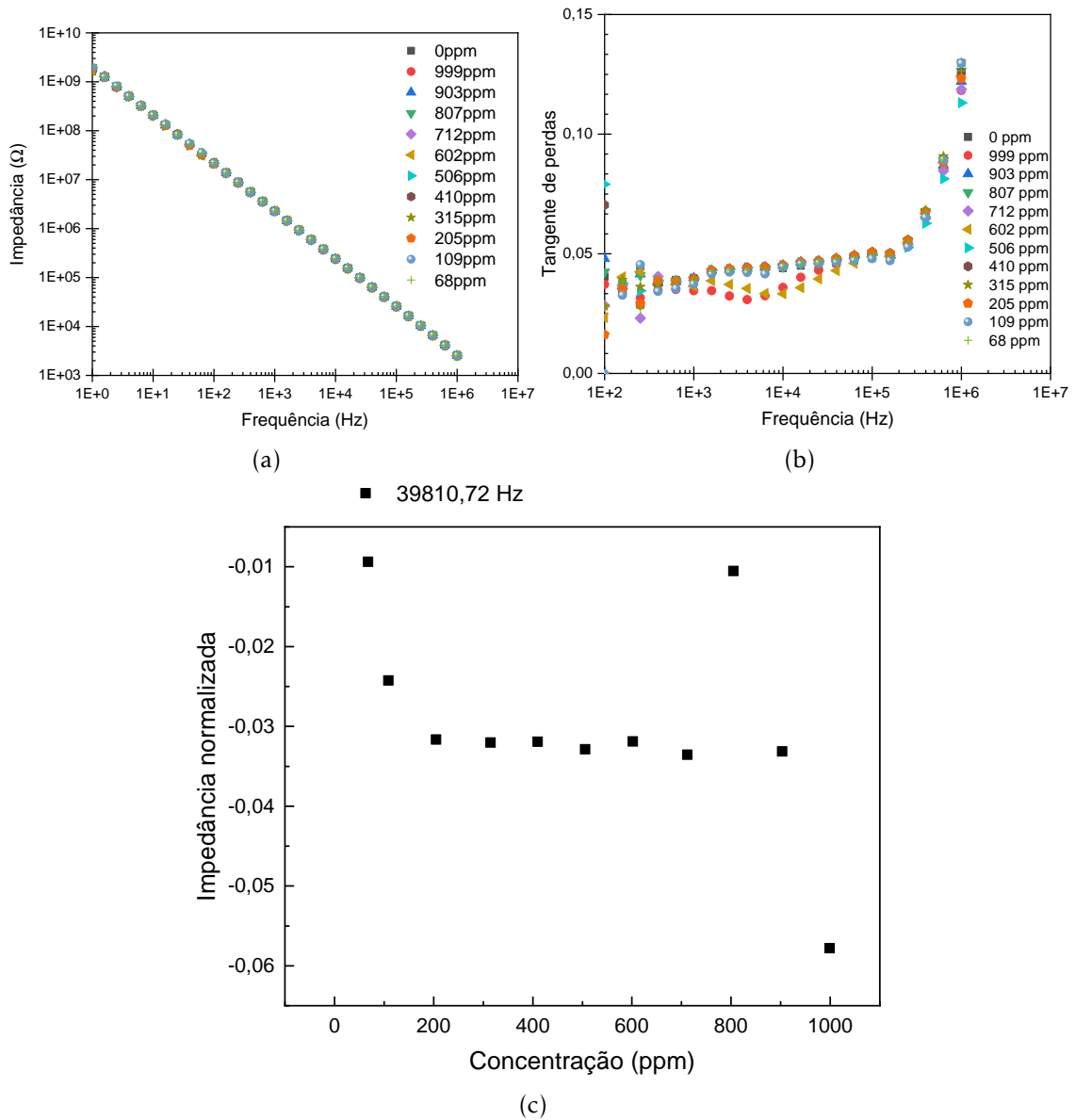


Figura 4.23: Espectros de Impedância (4.23a) e Tangente de Perdas (4.23b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.23c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de $\text{TiO}_2(50\% \text{O}_2)$ para o estudo de α -Pineno.

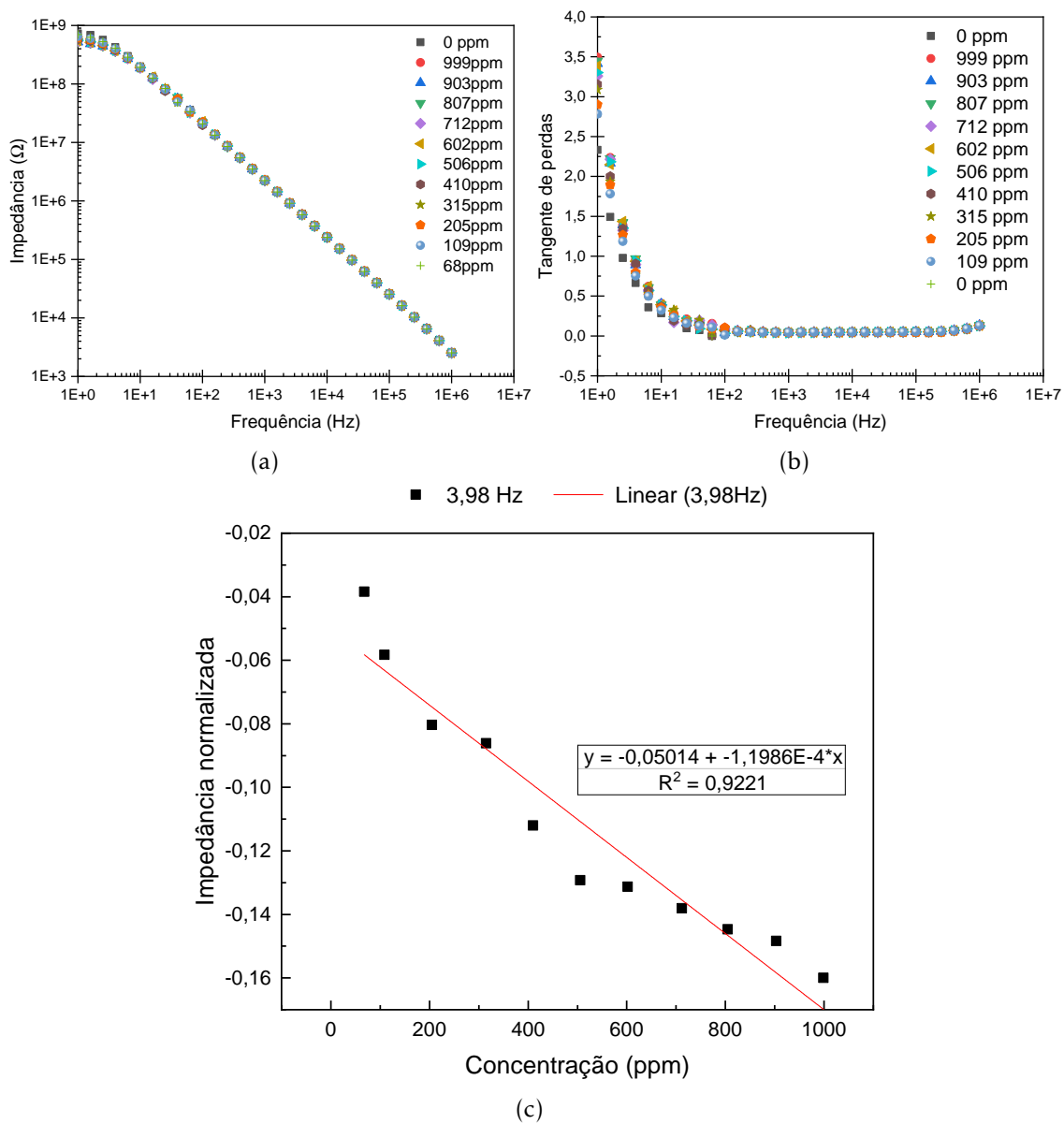


Figura 4.24: Espectros de Impedância (4.24a) e Tangente de Perdas (4.24b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.24c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de ZnO (100%O₂) para o estudo de α -Pineno.

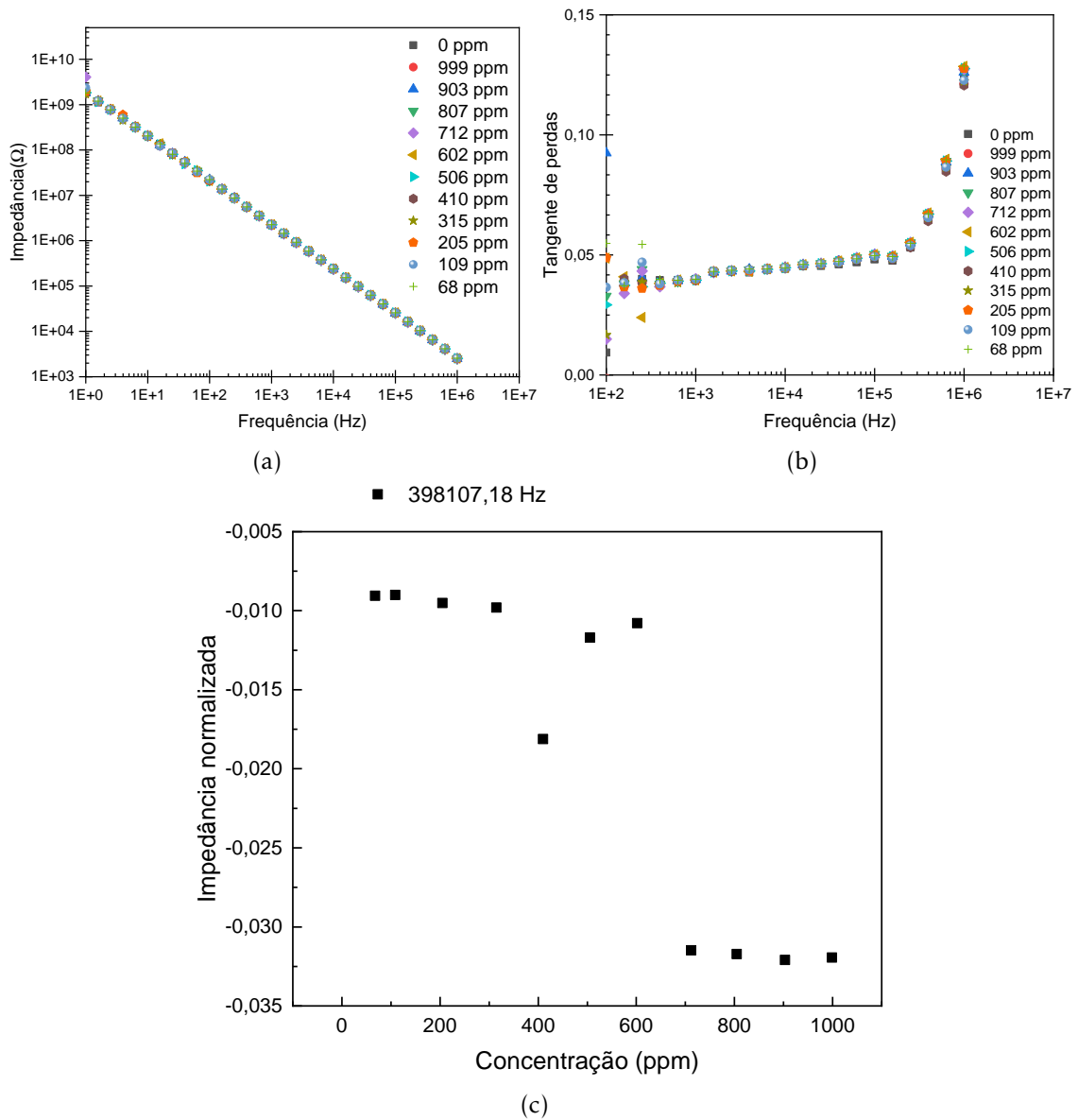


Figura 4.25: Espectros de Impedância (4.15a) e Tangente de Perdas (4.25b) em função da frequência e representação gráfica de Impedância para frequências fixas em função da concentração (4.25c), para um sensor G-IDEAU200 com filme de ZnO(50%O₂) para o estudo de α -Pinoeno.

4.3 PCA

O método de PCA foi utilizado neste trabalho com o objetivo de obter uma interpretação simples da informação fornecida por cada sensor. Para ambos os compostos e para cada sensor utilizado no estudo destes, foi obtido um gráfico de PCA, com recurso aos valores de um dos espectros. Assim, para todas as frequências de cada *loop*, foi feita a média dos valores da impedância para cada concentração.

4.3.1 Eucaliptol

Nas Figuras 4.26 e 4.27 apresentam-se os gráficos de PCA obtidos com os valores de impedância para Eucaliptol.

Pelas figuras apresentadas é possível constatar que, de modo geral, os PCA conseguem distinguir as diferentes concentrações de Eucaliptol. As componentes principais PC1 e PC2 permitem explicar a variância dos dados em pelo menos 70%. É possível ainda verificar que a componente PC1 apresenta sempre um peso superior a componente PC2. Os sensores de PEI/PSS (4.26d), TiO₂(100%O₂) (4.27a) e ainda os sensores com ambos os filmes de ZnO (4.27c e 4.27d), que permitem explicar a variância dos dados em pelo menos 90%. Os sensores PEI/GO (4.26c) e PAH/MWCNT-COOH (4.26f) permitiram apenas explicar 81,77% e 80,24% respectivamente. Por fim os sensores de PAH/GO (4.26b), PAH/MWCNT(4.26e) e TiO₂(50%O₂) (4.27b) apenas permitiram explicar a variância dos dados em 71,96%, 76,54% e 77,28%, respectivamente.

4.3.2 α -Pineno

Nas Figuras 4.28 e 4.29 apresentam-se os gráficos de PCA obtidos com os valores de impedância para α -Pineno.

Pelas figuras apresentadas é possível constatar que os PCA conseguem distinguir as diferentes concentrações de α -Pineno, com as componentes principais PC1 e PC2 a permitem explicar a variância dos dados em pelo menos 70%, sendo possível verificar que a componente PC1 apresenta sempre um peso superior a componente PC2. Os sensores que utilizaram filmes finos de PAH/MWCNT (4.28b) e PAH/MWCNT-COOH (4.28e), permitem explicar a variância dos dados em 99,61% e 99,88%, respectivamente. Utilizando sensores com filmes finos de PEI/GO (4.28c), PEI/PSS (4.28d), TiO₂(50%O₂) (4.29b), ZnO(100%O₂) (4.29c) foi possível explicar a variância dos dados em 77,94%, 79,01%, 78,05% e 85,52% respectivamente. Por fim os sensores de PAH/GO (4.28b), 71,61%, TiO₂(100%O₂) (4.29a), 74,05%, ZnO(50%O₂) (4.29d), 71,8%, apresentaram os piores resultados do conjunto de sensores.

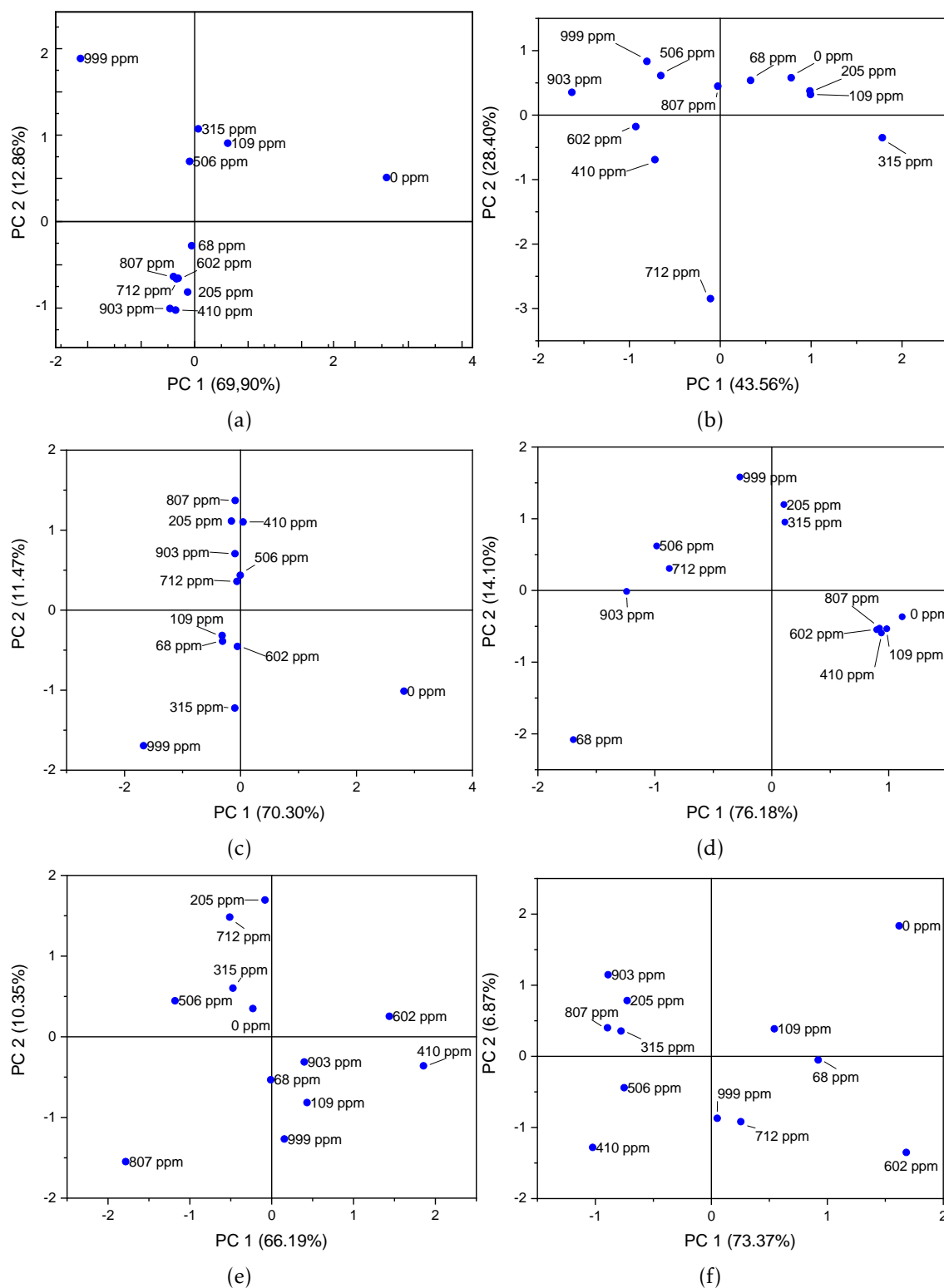


Figura 4.26: Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 sem filme (4.26a) e com filmes finos de PAH/GO (4.26b), PEI/GO (4.26c), PEI/PSS (4.26d), PAH/MWCNT (4.26e) e PAH/MWCNT-COOH (4.26f), com as respectivas concentrações de Eucalipto.

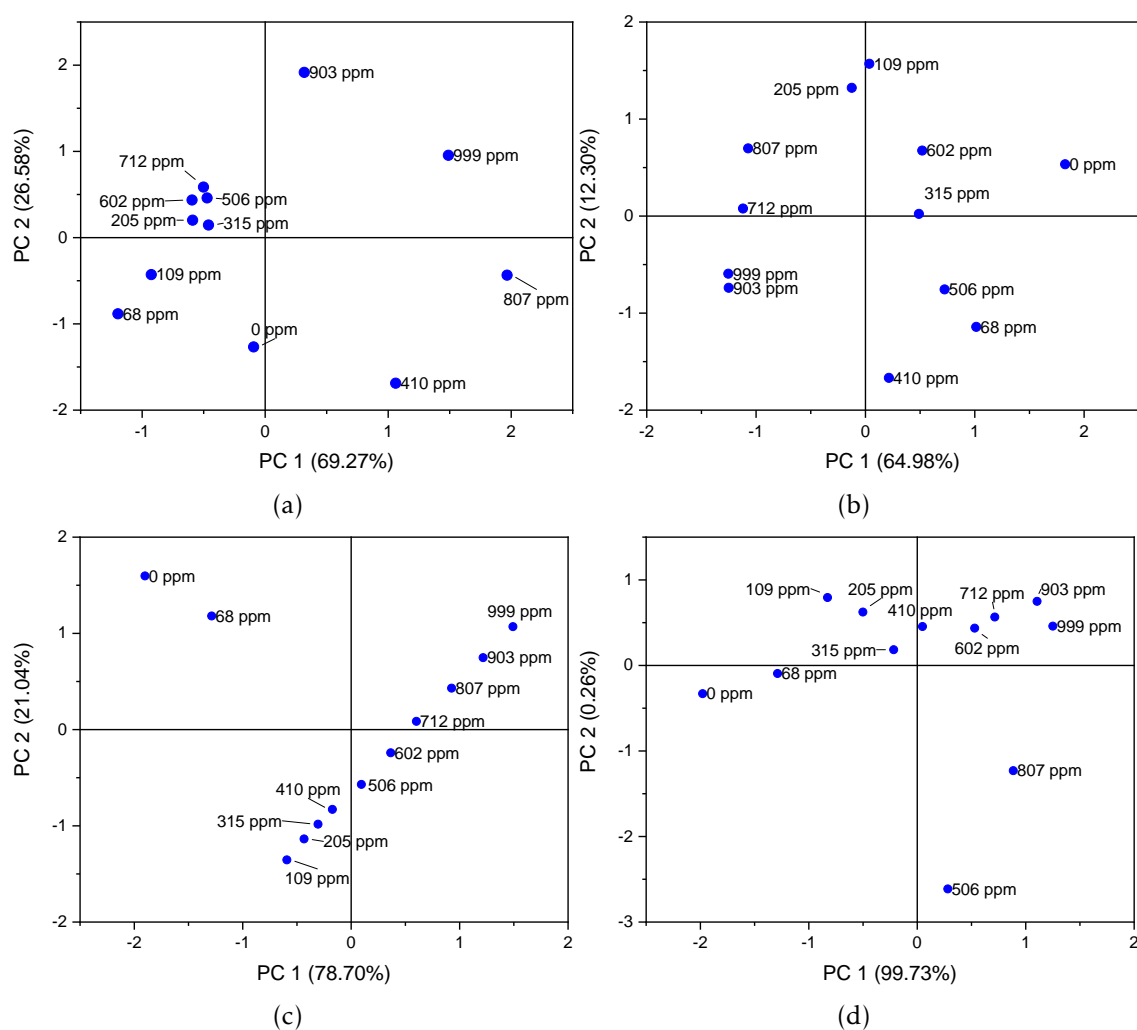


Figura 4.27: Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 com filmes finos de $\text{TiO}_2(100\%\text{O}_2)$ (4.27a), $\text{TiO}_2(50\%\text{O}_2)$ (4.27b), $\text{ZnO}(100\%\text{O}_2)$ (4.27c) e $\text{ZnO}(50\%\text{O}_2)$ (4.27d) com as respectivas concentrações de Eucaliptol.

De uma forma geral, os sensores produzidos são capazes de distinguir as várias concentrações de ambas as moléculas em estudo.

Os sensores produzidos com filmes de PEI/PSS (4.26d), TiO_2 (4.27a) e ZnO (4.27c e 4.27d), apresentaram os melhores resultados, para o caso do Eucaliptol, permitindo explicar a variância dos dados em pelo menos 90%. Os sensores de PAH/MWCNT(4.28b), PAH/MWCNT-COOH(4.28f), $\text{ZnO}(100\%\text{O}_2)$ (4.29c), apresentaram os melhores resultados para a molécula de α -pineno, permitindo explicar a variância de pelo menos 85,22%.

Pelos diferentes PCAs apresentados nas Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29, é possível constatar que apesar de ser possível distinguir as diferentes concentrações, esta distinção não apresenta uma ordem ou padrão concreto, sendo possível observar concentrações baixas e altas, no mesmo quadrante.

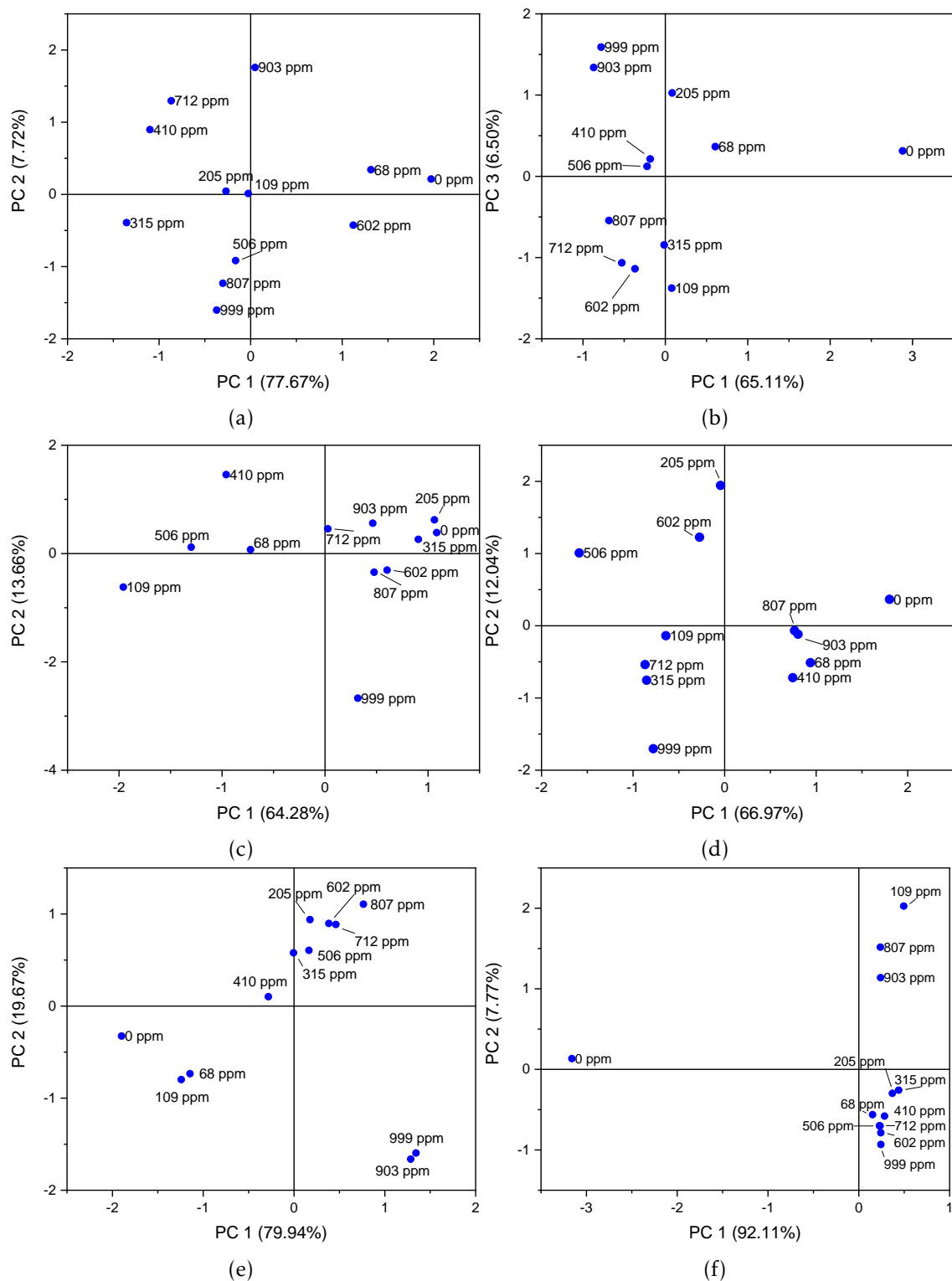


Figura 4.28: Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 sem filme (4.28a) e com filmes finos de PAH/GO (4.28b), PEI/GO (4.28c), PEI/PSS (4.28d), PAH/MWCNT (4.28e) e PAH/MWCNT-COOH (4.28f), com as respectivas concentrações de α -Pineno.

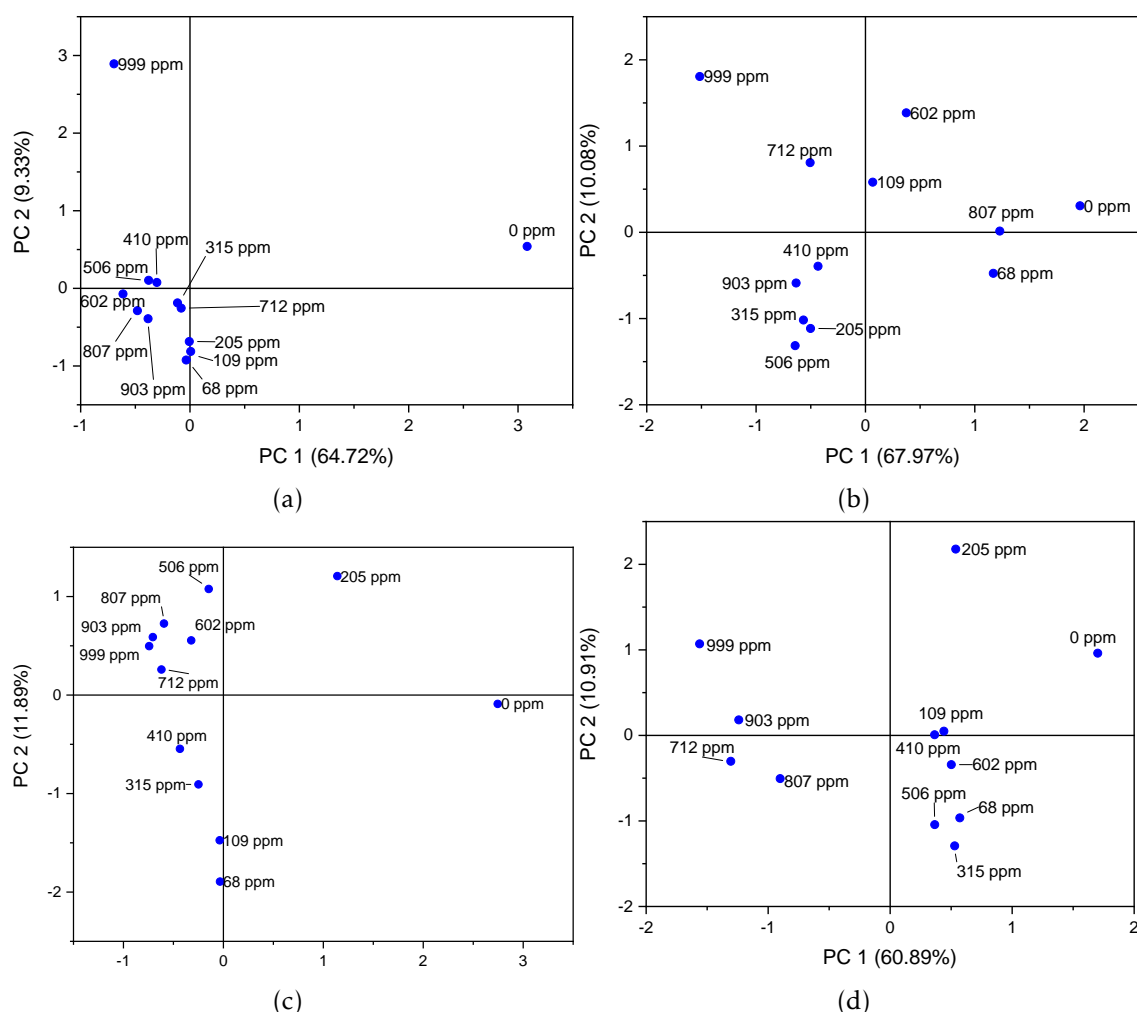


Figura 4.29: Representações gráficas da PCA para G-IDEAU200 com filmes finos de $\text{TiO}_2(100\% \text{O}_2)$ (4.29a), $\text{TiO}_2(50\% \text{O}_2)$ (4.29b), $\text{ZnO}(100\% \text{O}_2)$ (4.29c) e $\text{ZnO}(50\% \text{O}_2)$ (4.29d) com as respectivas concentrações de α -Pineno.

No entanto, a Figura 4.27c, que diz respeito ao PCA obtido com o sensor com filmes finos de ZnO, depositado sob uma atmosfera de 100% O_2 , é capaz de distinguir as diferentes concentrações por ordem.

Os valores das Componentes Principais PC1, PC2 e PC3 foram ainda apresentados sob a forma de gráfico em função das concentrações de composto. As Figuras 4.30 a 4.31 apresentam os gráficos dos valores das componentes principais em função da concentração para os sensores utilizados no estudo de Eucaliptol.

Os sensores em que foram depositados filmes finos de ZnO, Figuras 4.31c e 4.31d, é possível destacar uma relação linear entre os valores de PC1 e a concentração de Eucaliptol. Para ambos os sensores de Óxido de Zinco é possível destacar um aumento dos valores de PC1 com um aumento da concentração.

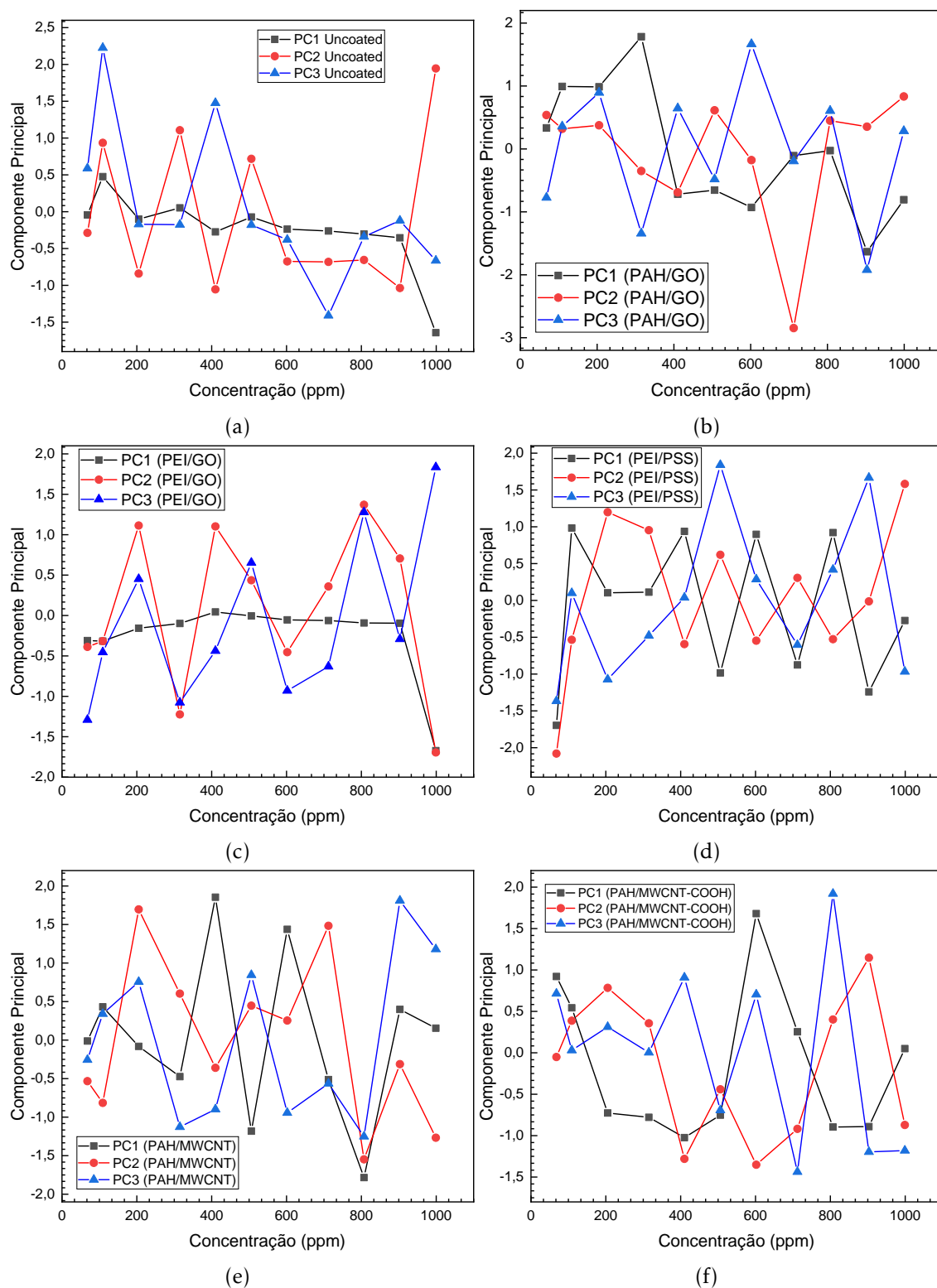


Figura 4.30: Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores sem filme (4.30a) e com filmes finos de PAH/GO (4.30b), PEI/GO (4.30c), PEI/PSS (4.30d), PAH/MWCNT (4.30e) e PAH/MWCNT-COOH (4.30f). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica.

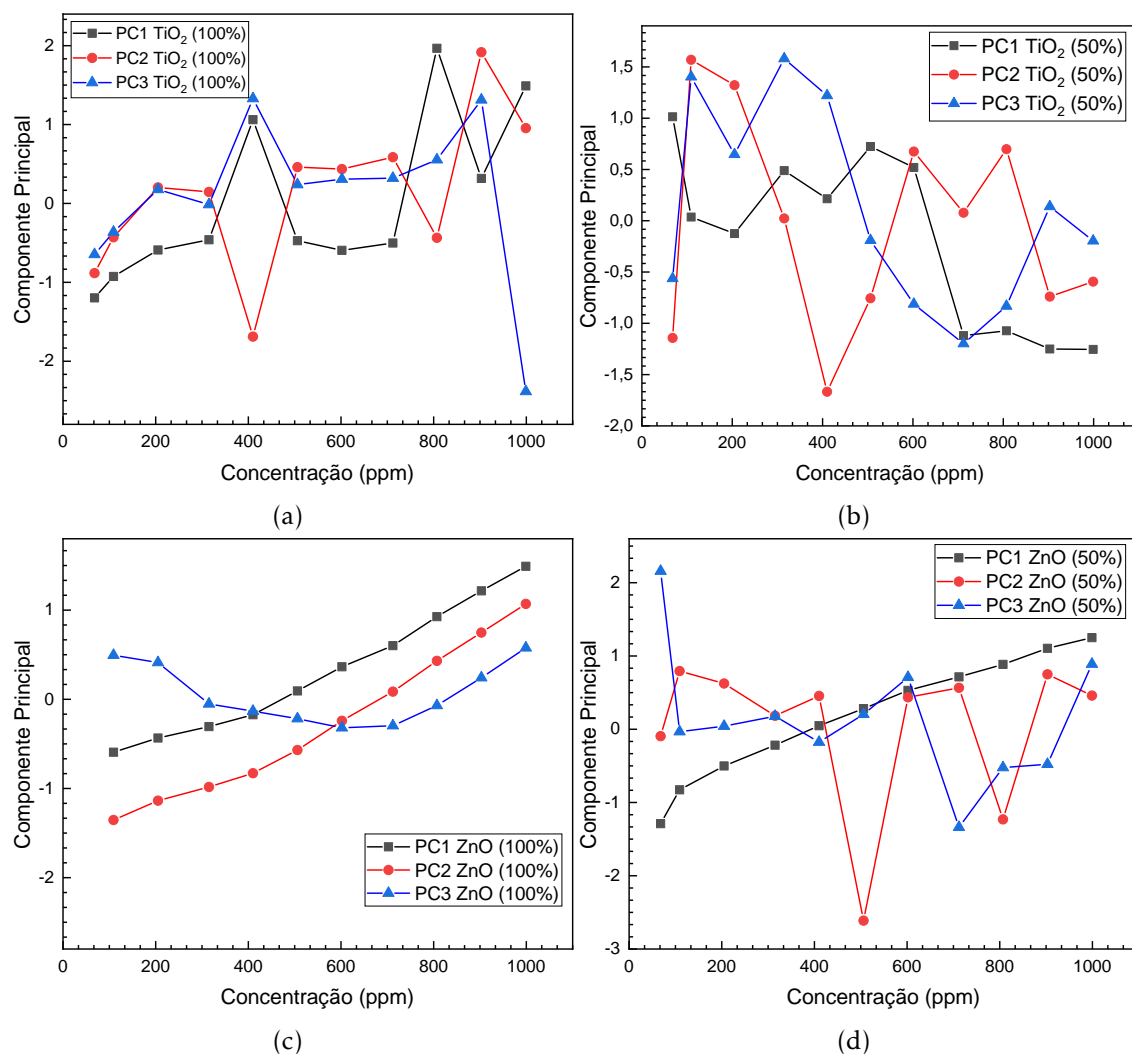


Figura 4.31: Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores com filmes finos de TiO₂(100%O₂)(4.31a), TiO₂(50%O₂)(4.31b), ZnO(100%O₂)(4.31c) e ZnO(50%O₂)(4.31d). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica.

As Figuras 4.32 a 4.33 apresentam os gráficos dos valores de PC1, PC2 e PC3, em função da concentração, para os sensores utilizados no estudo de α -Pineno.

Os sensores de filmes finos de PAH/GO (4.32b), evidenciam uma relação linear entre os valores da PC1 e a concentração de α -Pineno, em que um aumento da concentração de composto está associado um decréscimo do valor da PC1.

4.3.3 PCA aplicado ao conceito de Nariz Eletrônico

Os sensores foram testados, de modo a analisar a sua viabilidade no contexto do conceito de Nariz Eletrônico. Para isso foram realizados os PCA para cada tipo de composto.

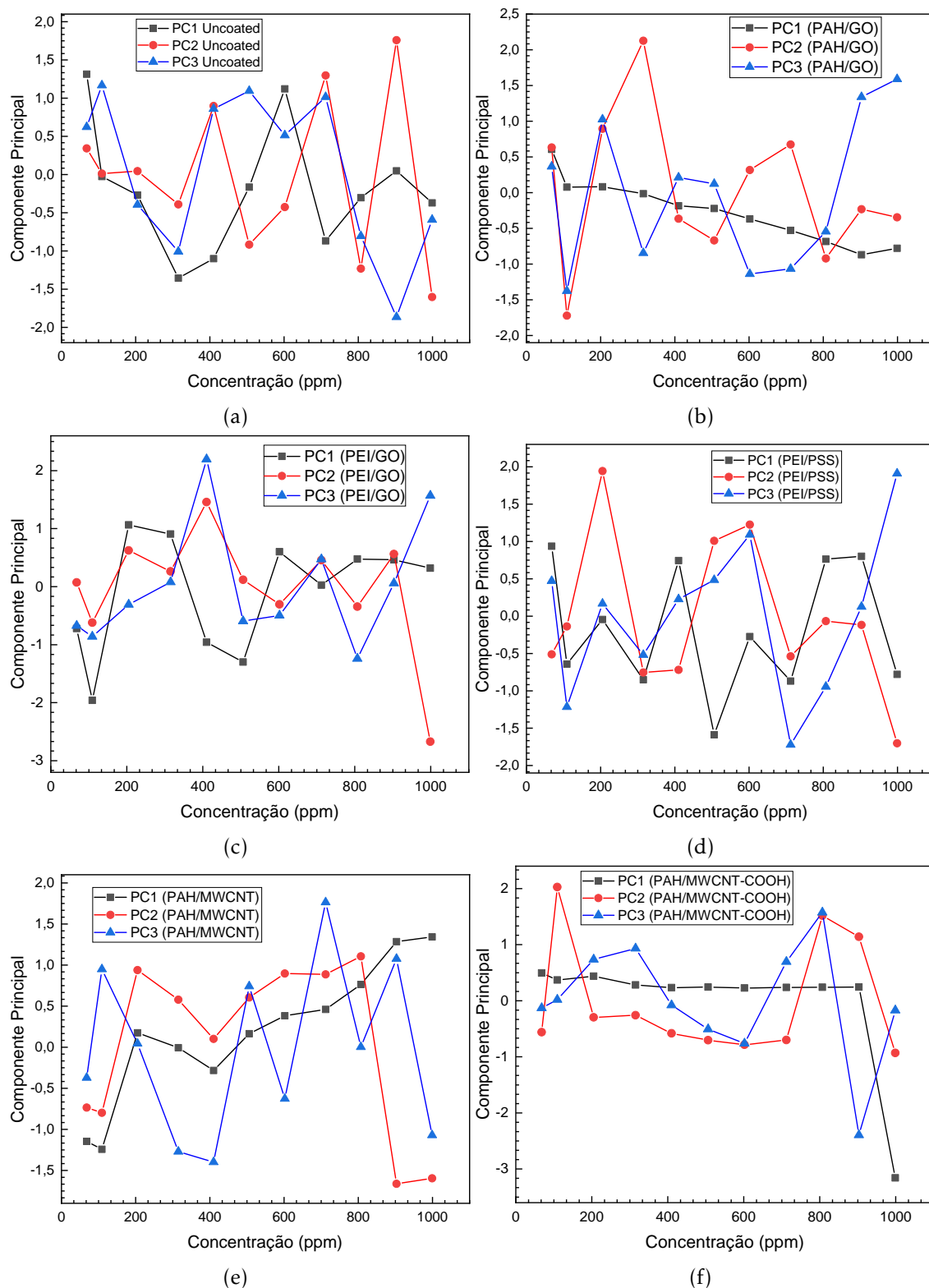


Figura 4.32: Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores sem filme (4.32a) e com filmes finos de PAH/GO (4.32b), PEI/GO (4.32c), PEI/PSS (4.32d), PAH/MWCNT (4.32e) e PAH/MWCNT-COOH (4.32f). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica.

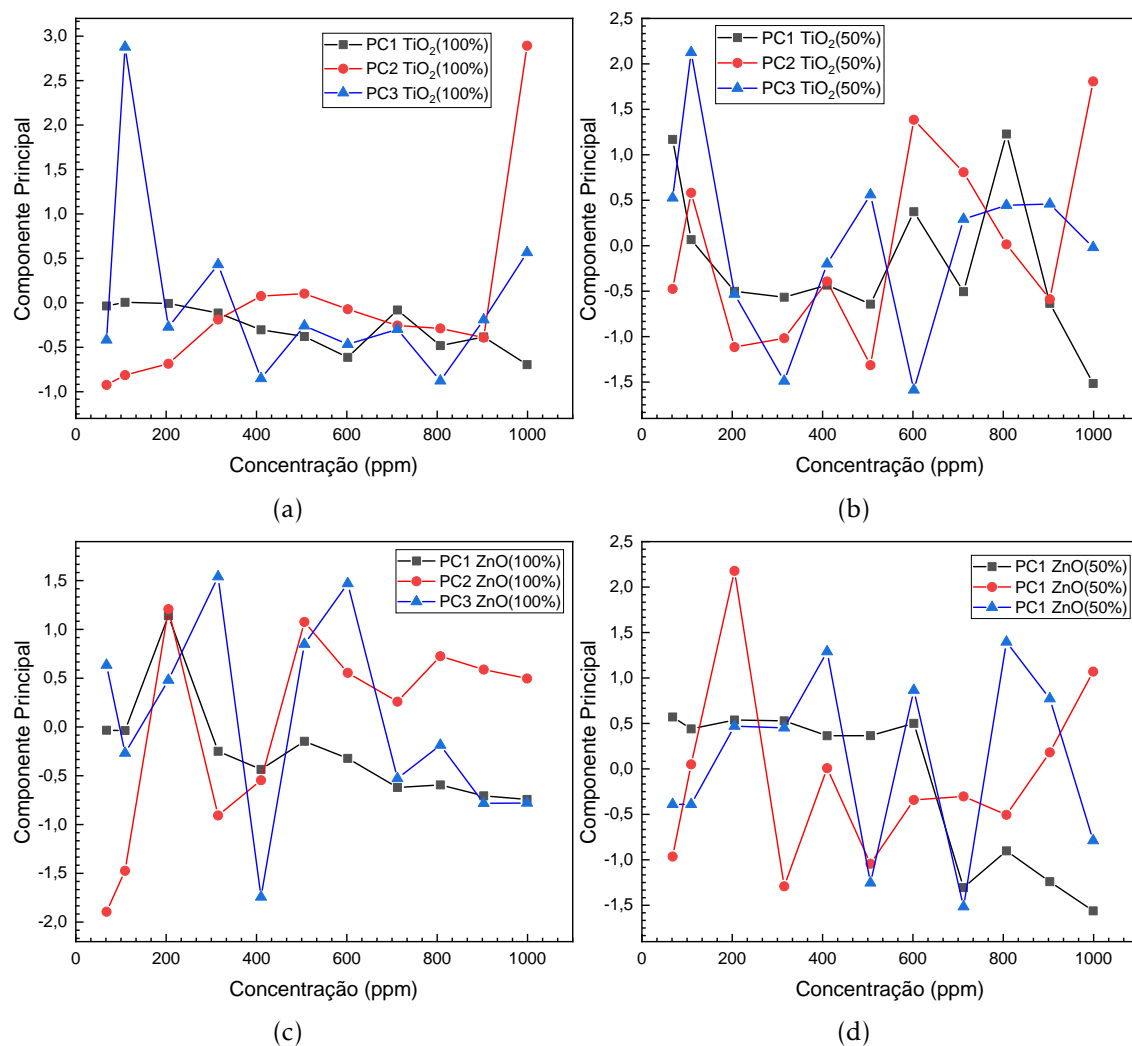


Figura 4.33: Representações gráficas dos valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 em função da concentração de Eucaliptol, para sensores com filmes finos de $\text{TiO}_2(100\% \text{O}_2)$ (4.33a), $\text{TiO}_2(50\% \text{O}_2)$ (4.33b), $\text{ZnO}(100\% \text{O}_2)$ (4.33c) e $\text{ZnO}(50\% \text{O}_2)$ (4.33d). Os pontos experimentais estão ligados para melhor visualização gráfica.

Por cada composto foram produzidos dois PCA, um usando todos os sensores produzidos (Figura 4.34a e 4.35a) e outro com apenas os sensores que apresentaram uma explicação da variância dos dados de pelo menos 90% (Figura 4.34b e 4.35b).

Através dos PCA obtidos é possível verificar que as componentes principais PC1 e PC2 permitem explicar os dados em pelo menos 50% para todos os casos, e em ambos os compostos. Contudo, os melhores resultados dizem respeito aos PCA obtidos apenas com os melhores sensores, permitindo explicar a variância dos dados em pelo menos 80%. Por comparação, os PCA obtidos com todos os sensores, apenas permitiram explicar os dados no máximo em cerca de 60%.

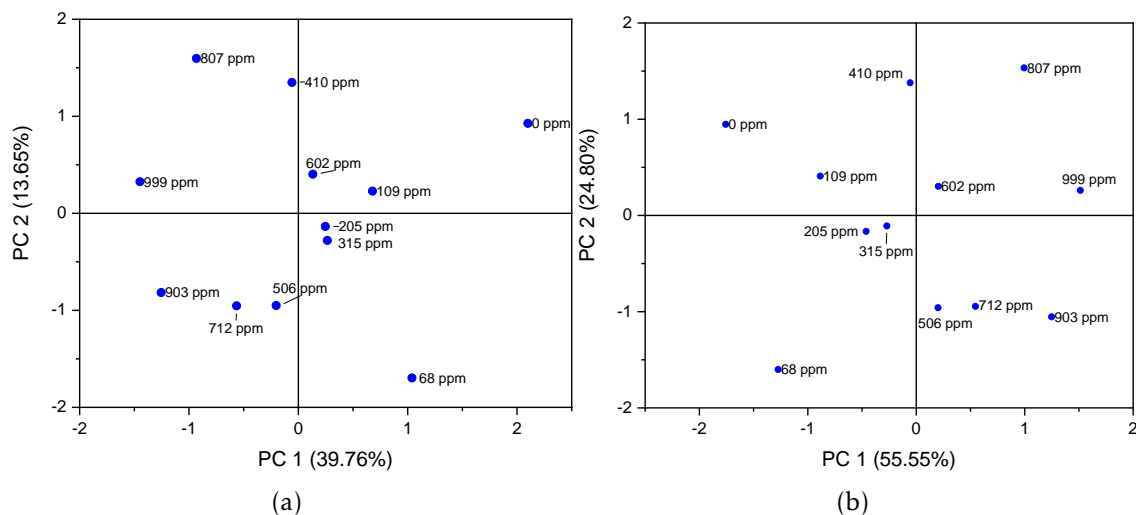


Figura 4.34: Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz electrónico com todos os sensores (4.34a) e apenas os sensores de (PEI/PSS)₅, TiO₂ (100%O₂) e ZnO (4.34b), com as respetivas concentrações de Eucalipto.

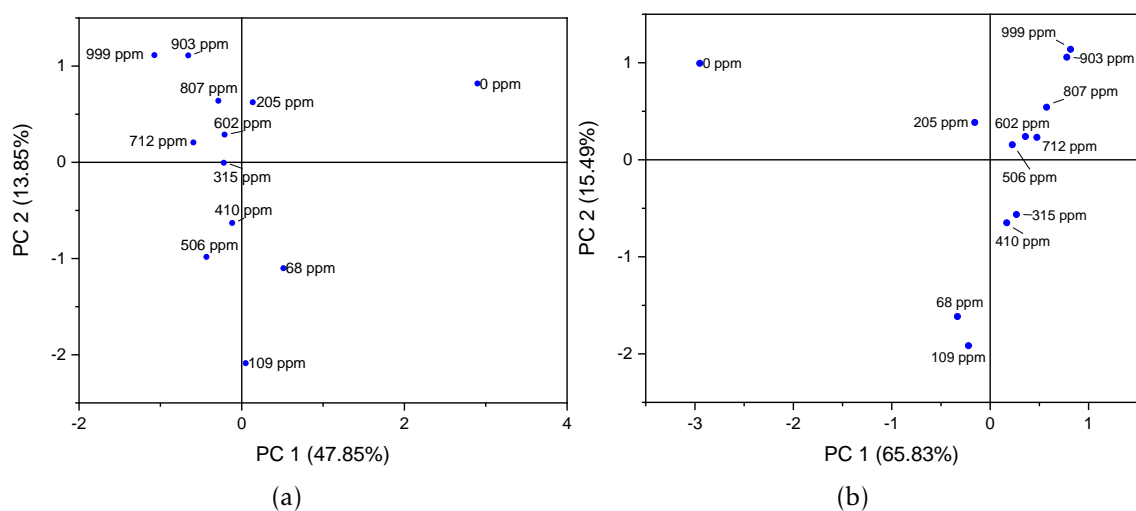


Figura 4.35: Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz electrónico com todos os sensores (4.34a) e apenas os sensores de (PAH/MWCNT)₅, (PAH/MWCNT-COOH)₅ e ZnO (100%O₂) (4.35b), com as respetivas concentrações de α -Pineno.

Foi ainda realizada PCA para o sistema de nariz eletrónico com todos os sensores e anda com os melhores sensores, para ambas as moléculas em estudo. Foi possível verificar que o sistema de e-nose consegue distinguir os diferentes compostos em estudo, bem como as suas concentrações, como podemos observar na Figura 4.36.

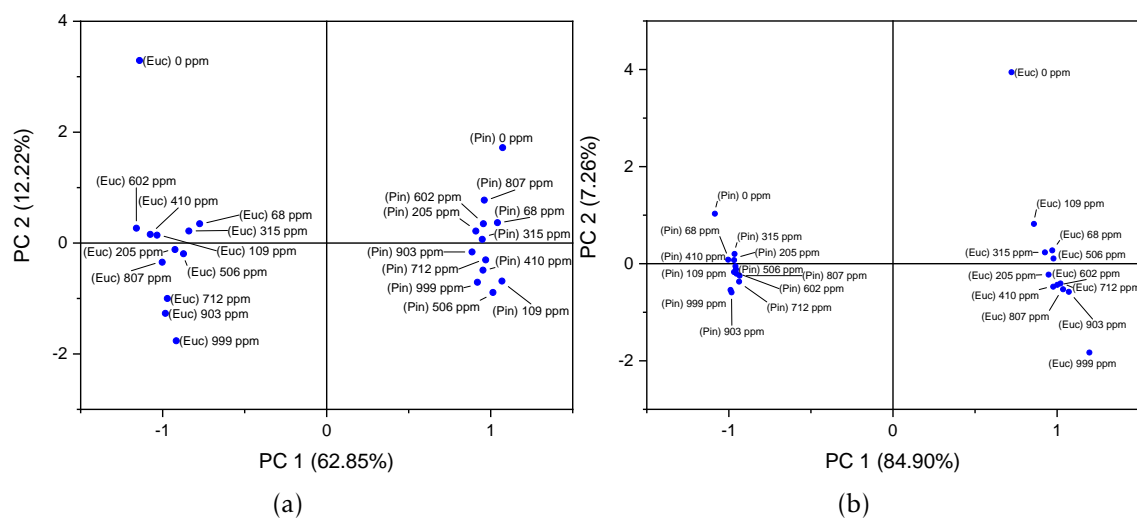


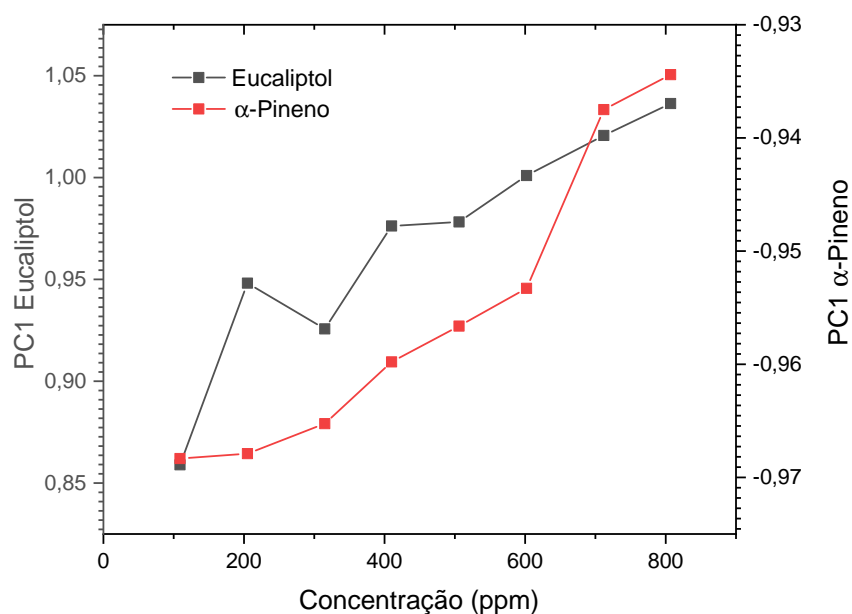
Figura 4.36: Representação gráfica de PCA para o sistema de nariz eletrónico com todos os sensores e os melhores, com as respetivas concentrações de Eucaliptol(Euc) e α -Pino(Pin).

A Figura 4.37 apresenta os valores da componente principal PC1 em função da concentração, para o PCA obtido com os melhores sensores para cada um dos compostos. Pelo gráfico obtido, é possível destacar uma relação entre o aumento do valor da PC1, de cada composto, e o aumento da concentração. É também possível destacar um comportamento linear entre as concentrações de 109 a 807ppm, para ambos os casos.

4.3.4 Resolução e Sensibilidade

Como já descrito na secção 4.3, os valores das componentes principais PC1, PC2 e PC3 foram colocadas em função da concentração para cada composto. A componente principal PC1 e a concentração, exibiram uma relação linear para os filmes de Óxido de Zinco, no estudo de Eucaliptol, e PAH/GO, no caso de α -Pino. Deste modo a componente principal PC1, pode ser utilizada para calcular a sensibilidade e resolução destes sensores.

A sensibilidade de um sensor corresponde ao declive de uma função linear associada ao sensor. Considerando os gráficos obtidos com os valores das componentes principais em função da concentração, a equação 4.2 corresponde ao valor do declive da função linear associada aos pontos do gráfico. O valor do declive obtido corresponde ao valor da



(a)

Figura 4.37: Representações gráfica dos valores da componentes principais PC1 em função da concentração, para o sistema de e-nose com os melhores sensores para cada composto.

sensibilidade associado ao sensor.

$$\frac{\Delta PC1}{\Delta C_{composto}} \quad (4.2)$$

A resolução do sensor, pode ser calculada tendo em conta o valor mínimo de concentração detectável, C_S , e a diferença $C - C_S$. O valor de C , diz respeito ao quociente entre o mínimo valor que pode ser detectado e a sensibilidade do sensor. A Tabela 4.1 apresenta os valores de sensibilidade e resolução para os sensores com filmes finos de ZnO (100%O₂), para a molécula de Eucaliptol, e de (PAH/GO)₅, para a molécula de α -Pineno.

Tabela 4.1: Sensibilidade e resolução para os sensores com filmes finos de ZnO (100%O₂), para a molécula de Eucaliptol, e de (PAH/GO)₅, para a molécula de α -Pineno.

| | Eucaliptol ZnO (100%) | α -Pineno PAH/GO |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Sensibilidade | 0.0023 ± 0.0001 | - 0.00122 ± 0.00008 |
| Concentração Mínima, C_S (ppm) | 109 | 109 |
| Concentração, C | 0.0435 | 0.06557 |
| Resolução | 0.0433 | 0.06546 |

Pela Figura 4.37, os valores de PC1 associados ao Eucaliptol e α -Pineno, apresentaram uma tendência linear com a concentração, no intervalo entre 109 e 807 ppm. Pelo que foi

possível calcular a sensibilidade e resolução associada ao sistema de *e-nose*. A Tabela 4.2 apresenta os valores de sensibilidade e resolução calculados.

Tabela 4.2: Sensibilidade e resolução para a molécula de Eucaliptol e α -Pineno, no sistema de *e-nose*.

| | Eucaliptol | α -Pineno |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Sensibilidade | 0.00022 ± 0.00003 | 0.000051 ± 0.000007 |
| Concentração Mínima, C_S (ppm) | 109 | 109 |
| Concentração, C | 0.1364 | 0.11765 |
| Resolução | 0.13625 | 0.11754 |

Os sensores com filmes finos de $(PEI/GO)_5$ não demonstraram bons resultados para ambas as moléculas, o que pode ser explicado tendo em conta as características do óxido grafeno e as interações que este realiza. As interações entre o óxido de grafeno e outros compostos podem ser mediadas através de interações de Van der Waals [107]. Pelo que é de esperar, que ambos os compostos interajam deste modo com este tipo de filme, e como as interações electrostáticas apresentam uma maior preponderância no óxido de grafeno, as ligações realizadas não permitiram uma mudança clara, nas características elétricas do sensor, e que permita identificar as diferentes concentrações [107].

De acordo com trabalhos e estudos realizados [104], a espessura do filme utilizado influencia uma melhor ou pior detecção dos compostos em estudo. Filmes com uma espessura superior apresentam melhores resultados para moléculas com uma maior dimensão, enquanto que filmes com uma espessura mais reduzida apresentam melhores resultados para compostos com dimensões inferiores.

Os filmes finos de $(PAH/GO)_5$ apresentaram bons resultados para a molécula de α -Pineno, contudo para a molécula de Eucaliptol, não apresentaram o mesmo comportamento. O PAH apresenta-se como uma base fraca e que conseqüentemente permite a adsorção à sua superfície numa relação dependente com o pH do próprio polieléctrolito [108]. A espessura da camada de PAH, e conseqüentemente da bicamada, apresenta uma relação com o pH da solução de PAH, tendo sido demonstrado que para um maior valor de pH, o filme exibirá uma maior espessura. Apesar do valor de pH da solução de PAH utilizada nesta dissertação, para a produção de filmes finos, não ter sido medido, mas tendo em contas os resultado obtidos, é possível inferir que nestas condições, a solução de PAH, deverá apresentar um pH, que confira ao filme uma espessura reduzida, favorecendo a molécula de α -Pineno, que apresenta uma massa molecular inferior à do Eucaliptol, se adsorva com mais facilidade à superfície do filme, possibilitando possíveis interações com o filme de óxido de grafeno, permitindo assim identificar as diferentes concentrações.

Os sensores com filmes finos de PEI/PSS, com 5 bicamadas, desenvolvidos não apresentaram bons resultados para ambas as moléculas. Como discutido em 4.1, os filmes de PEI/PSS apresentam uma espessura reduzida, pelo que seria de esperar que favorecem a adsorção da molécula de α -Pineno [104]. Contudo, a espessura dos filmes é demasiado pequena para permitir que isso aconteça, pelo que os resultados obtidos para ambos os compostos e para este tipo de filmes se assemelham aos obtidos para o sensor sem qualquer tipo de filme.

Os filmes de Óxidos Metálicos, depositados através da técnica de *sputtering*, apresentam uma espessura superior aos filmes orgânicos produzidos. Deste modo os filmes de TiO_2 e ZnO apresentaram melhores resultados para o Eucaliptol comparativamente ao α -Pineno, e tendo em conta o peso molecular de ambos os compostos, em que para o Eucaliptol apresenta um valor superior, os resultados obtidos com os sensores vão ao encontro do esperado [104].

Os sensores com filmes finos de Óxido de Zinco, para ambas as condições de deposição exibiram os melhores resultados para o estudo da molécula de Eucaliptol. Estes resultados podem ser explicados tendo em conta a o tipo de filme escolhido e a estrutura da molécula de Eucaliptol. Os filmes finos de ZnO são considerados MOS, em específico, do tipo n, tendo em conta que a maioria dos seus portadores de carga serem eletrões. A molécula de Eucaliptol contém na sua constituição, um átomo de Oxigénio, que ao interagir com os filmes finos de Óxido de Zinco, poderá interagir com os portadores de carga do Óxido. O Oxigénio ao interagir com os eletrões, leva à adsorção das moléculas de Eucaliptol à superfície do filme, resultando numa diminuição dos eletrões presentes no filme, resultando num aumento da impedância [62].

Por fim, os sensores com filmes finos de nanotubos de carbono, apresentaram, para o caso do α -Pineno bons resultados com filmes finos de $(\text{PAH}/\text{MWCNT})_5$, no entanto os filmes de $(\text{PAH}/\text{MWCNT}-\text{COOH})$ não apresentaram os resultados esperados para ambos os compostos. Os resultados obtidos para cada tipo de filme e composto podem ser explicados tendo em conta que, para todos os casos, o facto de não ter sido possível produzir uma solução, tanto de MWCNT como de $\text{MWCNT}-\text{COOH}$, com os nanotubos completamente diluídos e dispersos, tendo estes formado aglomerados, dificultando as interações entre os compostos e esta camada, a mais superficial do sensor. Contudo e como já havia sido mencionado no caso dos sensores de PAH/GO , a presença do PAH como polieléctrolito positivo, tende a influenciar de forma positiva a adsorção de α -Pineno ao filme.

A tabela 4.3 expõe de forma sintetizada as afirmações tecidas nos parágrafos anteriores, relativamente aos resultados obtidos para os diversos sensores desenvolvidos. As referências presentes nessa mesma tabela representam apenas trabalhos que suportam as afirmações realizadas.

Tabela 4.3: Resumo dos resultados obtidos para cada sensor e composto.

| | Eucaliptol | α -Pineno | Referência |
|--|---|---|-------------|
| (PEI/GO) ₅ | Não demonstraram bons resultados, tendo em conta a insolubilidade em água dos compostos e a possibilidade de estes interagirem por forças de Van der Waals com o óxido de grafeno. | | [106] |
| (PAH/GO) ₅ | A presença de PAH, não influenciou de forma positiva, a adsorção de Eucaliptol. A influência de PAH, pode estar relacionada, com a espessura do filme, não permitindo obter, bons resultados para o Eucaliptol | Apresentaram bons resultados, tendo em conta a presença de PAH, como polielérolito positivo, permitindo uma melhor adsorção do composto, tendo em conta a espessura do filme e as dimensões da molécula. | [107],[108] |
| (PEI/PSS) ₅ | Não apresentaram bons resultados, dada a espessura reduzida dos filmes produzidos, o que não permitiu uma boa adsorção de qualquer um dos compostos. | | [107] |
| (PAH/MWCNT) ₅ (PAH/MWCNT-COOH) ₅ | Dada a espessura reduzida de ambos os filmes e não ter sido possível produzir uma solução de nanotubos completamente diluída, estes sensores não apresentaram bons resultados para o Eucaliptol. | Apesar de não ter sido possível produzir uma solução de nanotubos completamente diluída, a espessura reduzida do filme produzido e a presença de PAH, influenciaram de forma positiva a adsorção de Pineno | [107],[108] |
| TiO ₂ (100%O ₂) TiO ₂ (50%O ₂) ZnO(100%O ₂) ZnO(50%O ₂) | Considerando a espessura superior dos filmes de óxidos metálicos, permitindo assim, uma melhor deteção de compostos com dimensões superiores, estes sensores apresentaram os melhores resultados para a molécula de Eucaliptol, tendo em conta a sua massa e estrutura. | Não apresentam tão bons resultados para a molécula de α -Pineno, tendo em conta a espessura dos filmes produzidos e a estrutura e peso molecular inferior do composto em estudo, o que influencia a sua deteção. | [107] |

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de sensores capazes de detectar compostos orgânicos voláteis, associados ao comportamento extremo de incêndios, permitindo assim a sua futura monitorização *in-situ*. Para tal, foram desenvolvidos e testados sensores constituídos por um substrato de cerâmica (G-IDEAU200), com dois IDE's de ouro, sob o qual foram depositados filmes finos. Foram depositados filmes finos de (PAH/GO)₅, (PEI/GO)₅, (PEI/PSS)₅, (PAH/MWCNT)₅ e (PAH/MWCNT-COOH)₅ pela técnica de LbL, e ainda filmes de TiO₂ e ZnO depositados pelo método de *sputtering* com duas condições diferentes por cada óxido. No total foram utilizados sete tipos de filmes finos. A análise da resposta elétrica dos sensores foi conduzida por espectroscopia de impedância. Por último, e de forma a obter uma análise mais simples da resposta elétrica dos sensores, foi aplicada o método de PCA.

No que diz respeito às propriedades elétricas, e pelos espectros de impedância, capacitância e tangente de perdas, é possível concluir que ocorrem variações destas características relacionadas com a variação da concentração de Eucaliptol e α -pineno. No que diz respeito aos espectros de impedância obtidos, os dos sensores de TiO₂ (100%) e de ZnO (para ambas as condições) permitiram uma clara distinção entre os diferentes níveis de concentração para o Eucaliptol. No caso dos espectros de impedância obtidos para o estudo de α -pineno, o sensor com filmes finos (PAH/MWCNT-COOH)₅ permitiram a melhor distinção, neste caso, existindo uma clara diferenciação entre a primeira medida realizada (sem composto) e entre as restantes.

Pela normalização realizada e respetiva representação gráfica de cada sensor, foi possível verificar que a frequência de trabalho que permitiu obter melhores resultados encontra-se entre 1 Hz e 200 Hz, para o Eucaliptol, e entre 1 Hz e 2500 Hz, para α -pineno. Os sensores de ZnO e TiO₂ (100%) apresentam um comportamento crescente da impedância aquando de um aumento da concentração de composto, enquanto o sensor de TiO₂ (50%) apresentou uma tendência inversa, com a impedância a diminuir com um

respetivo aumento de concentração. Estes quatro sensores foram os que permitiram observar tendências lineares mais bem definidas, tendo obtido os valores de R^2 mais próximos de 1, para as medições realizadas com Eucaliptol. No caso das medições realizadas para o estudo de α -pineno, os sensores de (PAH/GO)₅, ZnO (100%) revelam uma tendência decrescente da impedância com o aumento da concentração e para os de (PAH/MWCNT)₅ um aumento da concentração leva a um aumento da impedância, sendo que estes sensores foram os que melhor tendência linear apresentaram.

Pela análise dos gráficos de PCA obtidos verifica-se que a variância dos dados é explicada, pelas componentes principais PC1 e PC2, em pelo menos 70% dos casos. Os melhores resultados de PCA são obtidos para os filmes de (PEI/PSS)₅, TiO₂ (100%), ZnO e (PAH/MWCNT), (PAH/MWCNT-COOH), ZnO (50%) para Eucaliptol e α -pineno respetivamente. Ao juntar-se todos os sensores produzidos para serem aplicados como um nariz electrónico, os PCA obtidos demonstraram que as componentes principais PC1 e PC2 apenas permitem explicar, no mínimo, 50% da variância dos dados. No entanto, ao juntar os sensores que melhor resultados apresentaram para cada composto, com o intuito de funcionarem como *e-nose*, os gráficos de PCA obtidos já permitem explicar a variância dos dados em pelo menos 80%.

O PCA obtido para o sistema de e-nose, com o intuito de monitorizar ambos os compostos, permitiu explicar a variância dos dados, em pelo menos 75,07% dos casos, o que permitiu uma distinção clara dos dois compostos, sendo ainda foi possível distinguir as diferentes concentrações de cada composto.

Deste modo e tendo em conta os resultados obtidos ao longo desta dissertação, é possível concluir que os diferentes sensores produzidos podem ser utilizados para a deteção de COVs apresentando potencialidade para serem usados num sistema de nariz electrónico.

5.2 Perspectivas futuras

Nesta dissertação foram testados nove tipos de filmes finos diferentes, com o objetivo de averiguar a sua capacidade de deteção de COVs e posteriormente a sua potencialidade para serem utilizados num sistema de nariz electrónico. Assim, nesta secção, serão abordadas perspectivas que devem ser tidas em conta em futuros trabalhos.

Apesar de ter sido possível realizar todos os testes propostos neste trabalho, o sistema desenvolvido no âmbito desta dissertação é ainda passível de alterações e melhoramentos, de forma a evitar fugas que possam ocorrer no decorrer de testes pelo que, não permitam estabelecer um ambiente limpo e controlado.

No que concerne os sensores produzidos e tendo em conta os resultados obtidos, seria interessante o desenvolvimento de sensores com filmes finos de MWCNT e MWCNT-COOH pela técnica de pulverização catódica, tendo em conta as potencialidades que estes compostos exibiram nos testes já realizados. Assente sobre estudos já realizados, seria também interessante a realização de tratamento térmico, sob diferentes condições, aos sensores produzidos, de modo a estudar se este processo melhoraria as propriedades de deteção dos sensores.

Considerando os sensores que obtiveram os melhores resultados para cada um dos compostos, como por exemplo o sensor de ZnO depositado sob uma atmosfera de 100% de Oxigénio, seria também interessante iniciar o estudo da monitorização dos compostos recorrendo a amostras reais que sejam fontes de emissão dos compostos em estudo. Desta forma seria possível estudar a capacidade de monitorização dos sensores utilizando amostras reais, numa primeira instância, num ambiente controlado e posteriormente testar a monitorização dos sensores com amostras reais e num ambiente real.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Alves, C. Silva Carvalho e F. Lopes, *Uma cicatriz a céu aberto: como os incêndios devastaram a Austrália | Alterações climáticas | PÚBLICO*, 2020. URL: <https://www.publico.pt/2020/01/21/infografia/cicatriz-ceu-aberto-incendios-devastaram-australia-408> (acedido em 20/01/2021).
- [2] Lusa, *Expresso* | *NASA diz que 54% do fogo na Amazónia em 2020 se deve à desflorestação*, 2020. URL: <https://expresso.pt/internacional/2020-08-22-NASA-diz-que-54-do-fogo-na-Amazonia-em-2020-se-deve-a-desflorestacao> (acedido em 20/01/2021).
- [3] R. Barros, *Fogo de Pedrógão Grande é o 11.º mais mortal do mundo desde 1900 - Renascença*, 2017. URL: https://rr.sapo.pt/especial/86656/fogo%7B%5C_%7Dde%7B%5C_%7Dpedrogao%7B%5C_%7Dgrande%7B%5C_%7De%7B%5C_%7Do%7B%5C_%7D11%7B%5C_%7Dmais%7B%5C_%7Dmortal%7B%5C_%7Ddo%7B%5C_%7Dmundo%7B%5C_%7Ddesde%7B%5C_%7D1900 (acedido em 20/01/2021).
- [4] L. E. Hatch, C. N. Jen, N. M. Kreisberg, V. Selimovic, R. J. Yokelson, C. Stamatis, R. A. York, D. Foster, S. L. Stephens, A. H. Goldstein e K. C. Barsanti, “Highly Speciated Measurements of Terpenoids Emitted from Laboratory and Mixed-Conifer Forest Prescribed Fires”, *Environmental Science and Technology*, vol. 53, n.º 16, pp. 9418–9428, 2019, ISSN: 15205851. DOI: [10.1021/acs.est.9b02612](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02612).
- [5] M. D. Flannigan, B. D. Amiro, K. A. Logan, B. J. Stocks e B. M. Wotton, “Forest fires and climate change in the 21ST century”, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, vol. 11, n.º 4, pp. 847–859, 2005, ISSN: 13812386. DOI: [10.1007/s11027-005-9020-7](https://doi.org/10.1007/s11027-005-9020-7).
- [6] A. Borunda, *The science of how climate change impacts fires in the West*, 2020. URL: <https://www.nationalgeographic.com/science/2020/09/climate-change-increases-risk-fires-western-us/> (acedido em 09/02/2021).
- [7] M. McNamee, B. Meacham, P. van Hees, L. Bisby, W. K. Chow, A. Coppalle, R. Dobashi, B. Dlugogorski, R. Fahy, C. Fleischmann, J. Floyd, E. R. Galea, M. Gollner, T. Hakkarainen, A. Hamins, L. Hu, P. Johnson, B. Karlsson, B. Merci, Y. Ohmiya, G.

- Rein, A. Trouvé, Y. Wang e B. Weckman, “IAFSS agenda 2030 for a fire safe world”, *Fire Safety Journal*, vol. 110, 2019, ISSN: 03797112. DOI: 10.1016/j.firesaf.2019.102889.
- [8] B. Evarts, “Fire loss in the united states during 2017”, *NFPA National Fire Protection Association*, Quincy, 2018.
- [9] APA - Políticas > Alterações Climáticas > Adaptação > O Clima em Portugal. URL: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16%7B%5C%7Dsubref=81%7B%5C%7Dsub2ref=118%7B%5C%7Dsub3ref=393> (acedido em 21/01/2021).
- [10] *Consequências das alterações climáticas | Ação climática*. URL: https://ec.europa.eu/clima/change/consequences%7B%5C_%7Dpt (acedido em 21/01/2021).
- [11] D. McKenzie, Z. Gedalof, D. L. Peterson e P. Mote, “Climatic change, wildfire, and conservation”, *Conservation Biology*, vol. 18, n.º 4, pp. 890–902, 2004, ISSN: 08888892. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2004.00492.x.
- [12] *PORDATA - Ambiente de Consulta*. URL: <https://www.pordata.pt/DB/Europa/Ambiente+de+Consulta/Gr%7B%5C'%7Ba%7D%7Dflico> (acedido em 20/01/2021).
- [13] *PORDATA - Incêndios florestais e área ardida*. URL: <https://www.pordata.pt/Europa/Inc%7B%5C%5E%7Be%7D%7Dndios+florestais+e+%7B%5C'%7Ba%7D%7Drea+ardida-1374-469> (acedido em 20/01/2021).
- [14] J. San-Miguel-Ayanz, J. M. Moreno e A. Camia, “Analysis of large fires in European Mediterranean landscapes: Lessons learned and perspectives”, *Forest Ecology and Management*, vol. 294, pp. 11–22, 2013, ISSN: 03781127. DOI: 10.1016/j.foreco.2012.10.050.
- [15] “Incêndios. portugal regista segunda maior área ardida na união europeia”, *Expresso*, URL: <https://expresso.pt/sociedade/2020-10-02-Incendios.-Portugal-regista-segunda-maior-area-ardida-na-Uniao-Europeia> (acedido em 19/01/2021).
- [16] I. d. C. da Natureza e Florestas, “8.º relatório provisório de incêndios rurais – 2020”, rel. téc., 2020, pp. 1–14.
- [17] *EXTREME: Influence of forests VOCS (volatile organic compounds) in extreme fire behaviour | Centro Ecologia Aplicada*. URL: <http://www.isa.ulisboa.pt/ceabn/projecto/2/100/extreme-influence-of-forests-vocs-volatile-organic-compounds-in-extreme-fire-behaviour> (acedido em 09/02/2021).
- [18] R. Koppan, *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, 2007, ISBN: 9781405131155.

- [19] E. Garcia-Hurtado, J. Pey, E. Borrás, P. Sánchez, T. Vera, A. Carratalá, A. Alastuey, X. Querol e V. R. Vallejo, “Atmospheric PM and volatile organic compounds released from Mediterranean shrubland wildfires”, *Atmospheric Environment*, vol. 89, pp. 85–92, 2014, ISSN: 13522310. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2014.02.016](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.016). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.016>.
- [20] K. Chetehouna, T. Barboni, I. Zarguili, E. Leoni, A. Simeoni e A. C. Fernandez-Pello, “Investigation on the emission of volatile organic compounds from heated vegetation and their potential to cause an accelerating forest fire”, *Combustion Science and Technology*, vol. 181, n.º 10, pp. 1273–1288, 2009, ISSN: 00102202. DOI: [10.1080/00102200903181827](https://doi.org/10.1080/00102200903181827).
- [21] S. D. Maleknia, T. L. Bell e M. A. Adams, “Eucalypt smoke and wildfires: Temperature dependent emissions of biogenic volatile organic compounds”, *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 279, n.º 2-3, pp. 126–133, 2009, ISSN: 13873806. DOI: [10.1016/j.ijms.2008.10.027](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.10.027).
- [22] L. Courty, K. Chetehouna, F. Halter, F. Foucher, J. P. Garo e C. Mounam-Rousselle, “Flame speeds of α -Pinene/Air and Limonene/Air Mixtures involved in accelerating forest fires”, *Combustion Science and Technology*, vol. 184, n.º 10-11, pp. 1397–1411, 2012, ISSN: 00102202. DOI: [10.1080/00102202.2012.690304](https://doi.org/10.1080/00102202.2012.690304). URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00102202.2012.690304>.
- [23] A. B. Guenther, X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. K. Emmons e X. Wang, “The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions”, *Geoscientific Model Development*, vol. 5, n.º 6, pp. 1471–1492, nov. de 2012, ISSN: 1991-9603. DOI: [10.5194/gmd-5-1471-2012](https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012). URL: <https://gmd.copernicus.org/articles/5/1471/2012/>.
- [24] B. Y. N. Bolan, “A burning issue: Volatile organic compounds from bushfire”, *Chemistry in Australia*, pp. 21–24, 2020.
- [25] T. Silveira, *Eucalipto é a espécie mais representativa em Portugal, mas foi a que mais ardeu | Produção Florestal | PÚBLICO*, 2020. URL: <https://www.publico.pt/2020/12/23/economia/noticia/eucalipto-especie-representativa-portugal-ardeu-1943955> (acedido em 20/01/2021).
- [26] M. J. Fernández, J. L. Fontecha, I. Sayago, M. Aleixandre, J. Lozano, J. Gutiérrez, I. Gràcia, C. Cané e M. d. C. Horrillo, “Discrimination of volatile compounds through an electronic nose based on ZnO SAW sensors”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 127, n.º 1, pp. 277–283, 2007, ISSN: 09254005. DOI: [10.1016/j.snb.2007.07.054](https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.054).

- [27] S. H. Saeed, Z. Abbas e B. Gopal, “Experimental use of electronic nose for analysis of volatile organic compound (VOC)”, *2009 International Multimedia, Signal Processing and Communication Technologies, IMPACT 2009*, pp. 113–115, 2009. DOI: [10.1109/MSPCT.2009.5164187](https://doi.org/10.1109/MSPCT.2009.5164187).
- [28] V. B. Raj, H. Singh, A. T. Nimal, M. U. Sharma e V. Gupta, “Oxide thin films (ZnO, TeO₂, SnO₂, and TiO₂) based surface acoustic wave (SAW) E-nose for the detection of chemical warfare agents”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 178, pp. 636–647, 2013, ISSN: 09254005. DOI: [10.1016/j.snb.2012.12.074](https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.074).
- [29] P. Joseph, D. Bakirtzis e A. Vieille, “An “electronic nose” as a potential device for fire detection of forest product fire loads in enclosures”, *Wood Material Science & Engineering*, vol. 10, n.º 1, pp. 130–144, 2015. DOI: [10.1080/17480272.2014.939713](https://doi.org/10.1080/17480272.2014.939713).
- [30] J. S. Kauer e J. White, “Electronic Nose”, *Encyclopedia of Neuroscience*, pp. 871–877, 2009. DOI: [10.1016/B978-008045046-9.01694-6](https://doi.org/10.1016/B978-008045046-9.01694-6).
- [31] S. Paczkowski, S. Pelz e M. Paczkowska, “Monitoring of Eucalyptus globulus tissue thermal degradation by semi-conductor metal-oxide sensors for early fire detection in eucalypt forests”, *International Journal of Wildland Fire*, vol. 28, n.º 2, pp. 167–175, 2019, ISSN: 10498001. DOI: [10.1071/WF18163](https://doi.org/10.1071/WF18163).
- [32] S. Y. Park, Y. Kim, T. Kim, T. H. Eom, S. Y. Kim e H. W. Jang, “Chemoresistive materials for electronic nose: Progress, perspectives, and challenges”, *InfoMat*, vol. 1, n.º 3, pp. 289–316, 2019, ISSN: 2567-3165. DOI: [10.1002/inf2.12029](https://doi.org/10.1002/inf2.12029).
- [33] AmbienteMagazine, *Em 2020, investiu-se 289 milhões de euros em prevenção e combate aos incêndios, revelam dados da AGIF*, 2021. URL: <https://www.ambientemagazine.com/nos-ultimos-tres-anos-reduziu-se-para-metade-o-numero-de-incendios-e-a-area-ardida-indica/> (acedido em 12/10/2021).
- [34] C. Tomás e C. Esteves, *Expresso | Três anos após a tragédia de Pedrógão, Portugal encontra-se “mais bem preparado” mas longe de estar imune ao risco de grandes incêndios*, 2020. URL: <https://expresso.pt/sociedade/2020-06-16-Tres-anos-apos-a-tragedia-de-Pedrogao-Portugal-encontra-se-mais-bem-preparado-mas-longo-de-estar-imune-ao-risco-de-grandes-incendios> (acedido em 09/02/2021).
- [35] S. L. Seager e M. R. Slabaugh, *Chemistry for Today: general, organic, and biochemistry*, T. Brooks/Cole, ed. 2004, p. 342, ISBN: 0-534-39969-X.
- [36] *DIRECTIVE 2004/42/CE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refi-nishing products and amendi*, 2004. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32004L0042> (acedido em 03/02/2021).

- [37] Engineering ToolBox, *Gases - Explosion and Flammability Concentration Limits*, 2003. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/explosive-concentration-limits-d%7B%5C_%7D423.html (acedido em 11/02/2021).
- [38] E. Breitmaier, *Terpenes*. Wiley, ago. de 2006, pp. 1–214, ISBN: 9783527317868. DOI: 10.1002/9783527609949. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527609949>.
- [39] “Terpenoids”, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, vol. 1307, p. 6279, 2008. DOI: 10.1351/goldbook.t06279.
- [40] S. Aparicio, R. Alcalde, M. J. Dávila, B. García e J. M. Leal, “Properties of 1,8-cineole: A thermophysical and theoretical study”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n.º 12, pp. 3167–3177, 2007, ISSN: 15206106. DOI: 10.1021/jp067405b.
- [41] ChemSpider | Search and share chemistry. URL: <http://www.chemspider.com/> (acedido em 04/02/2021).
- [42] S. Word, H. Statements e P. Statements, “SAFETY DATA SHEET AUTOSOLVE PRESS WASH SC SECTION 1 : IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE / MIXTURE AND OF THE COMPANY / UNDERTAKING 1 . 3 . Details of the supplier of the safety data sheet SECTION 2 : HAZARDS IDENTIFICATION 2 . 1 . Classification of the subs”, vol. 2006, n.º 1907, pp. 1–8, 2015.
- [43] B. S. J. Wolpert, “Emission and abundance of biogenic volatile organic compounds in wind-throw areas of upland spruce forests in Bavaria”, tese de doutoramento, Technische Universität München, 2012, p. 166.
- [44] C. Geron, R. Rasmussen, R. R. Arnts e A. Guenther, “A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States”, *Atmospheric Environment*, vol. 34, n.º 11, pp. 1761–1781, 2000, ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00364-7.
- [45] “Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields”, 1996. DOI: 10.1021/ES950943+. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es950943%7B%5C%7D2B>.
- [46] COMPOUND SUMMARY *Eucalyptol*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Eucalyptol> (acedido em 25/11/2021).
- [47] COMPOUND SUMMARY *alpha-Pinene*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alpha-Pinene> (acedido em 25/11/2021).
- [48] J. W. Gardner e P. N. Bartlett, “A brief history of electronic noses”, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 18, n.º 1-3, pp. 210–211, 1994, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87085-3.

- [49] C. Di Natale, A. Macagnano, R. Paolesse, E. Tarizzo, A. D'Amico, F. Davide, T. Boschi, M. Faccio, G. Ferri, F. Sinesio, F. Bucarelli, E. Moneta e G. Quaglia, "A comparison between an electronic nose and human olfaction in a selected case study", em *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers '97)*, vol. 2, Chicago: IEEE, 1997, pp. 1335–1338, ISBN: 0-7803-3829-4. DOI: [10.1109/SENSOR.1997.635483](https://doi.org/10.1109/SENSOR.1997.635483). URL: <http://ieeexplore.ieee.org/document/635483/>.
- [50] A. Ahluwalia e D. De Rossi, "Artificial Noses and Tongues", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 344–347, 2001. DOI: [10.1016/b0-08-043152-6/00071-1](https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00071-1).
- [51] N. Latifah Husni, A. Silvia, S. Nurmaini e I. Yani, "Metal Oxides Semiconductor Sensors for Odor Classification", *International Journal of Reconfigurable and Embedded Systems (IJRES)*, vol. 6, n.º 3, p. 133, 2017, ISSN: 2089-4864. DOI: [10.11591/ijres.v6.i3.pp133-149](https://doi.org/10.11591/ijres.v6.i3.pp133-149).
- [52] K. Stewart, "Design of Polymeric Sensing Materials for Volatile Organic Compounds : Optimized Material Selection for Ethanol with Mechanistic Explanations", tese de doutoramento, University Of Waterloo, 2016, pp. 5–13.
- [53] O. N. Oliveira Jr, M. Raposo e A. Dhanabalan, "Langmuir-Blodgett (LB) and Self-assembled (SA) polymeric films", em *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H. Nalwa, ed., Academic P, vol. 4, New York, 2001, cap. 1, pp. 1–63. DOI: [10.1016/B978-0-12-513910-6.50047-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-513910-6.50047-5). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50047-5>.
- [54] J. J. Richardson, M. Björnmalm, F. Caruso, M. Bjornmalm e F. Caruso, "Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms", *Science*, vol. 348, n.º 6233, aaa2491–aaa2491, abr. de 2015, ISSN: 10959203. DOI: [10.1126/science.aaa2491](https://doi.org/10.1126/science.aaa2491). URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaa2491>.
- [55] P. M. Zagalo, P. A. Ribeiro e M. Raposo, "Detecting Traces of 17 -Ethinylestradiol in Complex Water Matrices", *Sensors*, 2020.
- [56] A. P. Piedade, F. Romeu, R. Branco e P. V. Morais, "Thin Films for Medical and Environmental Applications", *Methods for Film Synthesis and Coating Procedures*, pp. 1–13, 2020. DOI: [10.5772/intechopen.80021](https://doi.org/10.5772/intechopen.80021).
- [57] J. E. Greene, "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 35, n.º 5, p. 05C204, 2017, ISSN: 0734-2101. DOI: [10.1116/1.4998940](https://doi.org/10.1116/1.4998940).
- [58] M. Sardinha, "Desenvolvimento de sensor baseado em filmes finos de nanotubos de carbono para deteção de triclosan em leite materno", tese de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2019, p. 149.

- [59] E. Alfonso, J. Olaya e G. Cubillos, “Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications”, *Crystallization - Science and Technology*, 2012. DOI: [10.5772/35844](https://doi.org/10.5772/35844).
- [60] K. B. Ornek O, “An Overview of Metal Oxide Semiconducting Sensors in Electronic Nose Applications”, *ResearchGate*, vol. 1, n.º May 2012, pp. 506–515, 2012, ISSN: 1098-6596. arXiv: [arXiv: 1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3).
- [61] Y. C. Hsieh e D. J. Yao, “Intelligent gas-sensing systems and their applications”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 28, n.º 9, aac849, 2018, ISSN: 13616439. DOI: [10.1088/1361-6439/aac849](https://doi.org/10.1088/1361-6439/aac849). URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aac849>.
- [62] A. Berna, “Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis”, *Sensors*, vol. 10, n.º 4, pp. 3882–3910, 2010, ISSN: 14248220. DOI: [10.3390/s100403882](https://doi.org/10.3390/s100403882).
- [63] N. Yamazoe e K. Shimano, *Operating principle -MOS-type gas sensor*, 2011. URL: <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/mos-type.html> (acedido em 22/04/2021).
- [64] J. Tan e J. Xu, “Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review”, *Artificial Intelligence in Agriculture*, vol. 4, pp. 104–115, 2020, ISSN: 25897217. DOI: [10.1016/j.aiia.2020.06.003](https://doi.org/10.1016/j.aiia.2020.06.003).
- [65] A.-C. Salaün, F. Le Bihan e L. Pichon, “Field Effect Transistor Technologies for Biological and Chemical Sensors”, em *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications*, H. Hallil e H. Heidari, eds., IEE Press, cap. 2, pp. 11–34.
- [66] F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio e N. Godbert, “Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art”, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 2018. DOI: [10.5772/intechopen.74244](https://doi.org/10.5772/intechopen.74244).
- [67] S. Sério, M. E. Melo Jorge, M. L. Coutinho, S. V. Hoffmann, P. Limão-Vieira e Y. Nunes, “Spectroscopic studies of anatase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering”, *Chemical Physics Letters*, vol. 508, n.º 1-3, pp. 71–75, 2011, ISSN: 00092614. DOI: [10.1016/j.cplett.2011.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.002).
- [68] A. Kolodziejczak-Radzimska e T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: A review”, *Materials*, vol. 7, n.º 4, pp. 2833–2881, 2014, ISSN: 19961944. DOI: [10.3390/ma7042833](https://doi.org/10.3390/ma7042833).
- [69] V. S. Bhati, M. Hojamberdiev e M. Kumar, “Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review”, *Energy Reports*, vol. 6, n.º xxxx, pp. 46–62, 2020, ISSN: 23524847. DOI: [10.1016/j.egyrr.2019.08.070](https://doi.org/10.1016/j.egyrr.2019.08.070). URL: <https://doi.org/10.1016/j.egyrr.2019.08.070>.

- [70] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen e Y. Li, “Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors”, *Solid State Ionics*, vol. 360, n.º December 2020, p. 115 544, 2021, ISSN: 01672738. DOI: [10.1016/j.ssi.2020.115544](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544). URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>.
- [71] H. Bai e G. Shi, “Gas Sensors Based on Conducting Polymers”, *Sensors*, vol. 1-3, n.º 7, pp. 267–307, 2007. DOI: [10.4018/978-1-5225-1798-6.ch022](https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1798-6.ch022).
- [72] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya e E. Mahmud, “Conjugated Conducting Polymers : A Brief Overview”, *Sensors Peterborough NH*, vol. 2, n.º May 2016, pp. 63–68, 2007. URL: <http://sedaya.edu.my/jasa/2/papers/08I.pdf>.
- [73] D. Carreira, “Células solares de heterojunções híbridas”, tese de doutoramento, 2019, p. 91.
- [74] K. C. Persaud, “Polymers for chemical sensing”, *Materials Today*, vol. 8, n.º 4, pp. 38–44, 2005, ISSN: 13697021. DOI: [10.1016/S1369-7021\(05\)00793-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00793-5). URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00793-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00793-5).
- [75] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman e J. R. de Lima, “Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores”, *Polímeros*, vol. 8, n.º 3, pp. 55–63, 1998, ISSN: 1678-5169. DOI: [10.1590/s0104-14281998000300008](https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000300008).
- [76] P. M. Budd, “Polyelectrolytes”, em *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, vol. 1, Sunbury-on-Thames: BP Research Centre, 1989, cap. 11, pp. 215–230.
- [77] D. L. García-González e R. Aparicio, “Sensors: From biosensors to the electronic nose”, *Grasas y Aceites*, vol. 53, n.º 1, pp. 96–114, 2002, ISSN: 00173495. DOI: [10.3989/gya.2002.v53.i1.293](https://doi.org/10.3989/gya.2002.v53.i1.293).
- [78] C. Magro, P. Zagalo, J. Pereira-Da-silva, E. P. Mateus, A. B. Ribeiro, P. Ribeiro e M. Raposo, “Polyelectrolyte based sensors as key to achieve quantitative electronic tongues: Detection of triclosan on aqueous environmental matrices”, *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 4, 2020, ISSN: 20794991. DOI: [10.3390/nano10040640](https://doi.org/10.3390/nano10040640).
- [79] Q. Zhao, Z. He, Y. Jiang, Z. Yuan, H. Wu, C. Su e H. Tai, “Enhanced acetone-sensing properties of PEI thin film by GO-NH₂ functional groups modification at room temperature”, *Frontiers in Materials*, vol. 5, n.º January, pp. 1–5, 2019, ISSN: 22968016. DOI: [10.3389/fmats.2018.00082](https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00082).
- [80] G. Imamura, K. Minami, K. Shiba, K. Mistry, K. P. Musselman, M. Yavuz, G. Yoshikawa, K. Saiki e S. Obata, “Graphene oxide as a sensing material for gas detection based on nanomechanical sensors in the static mode”, *Chemosensors*, vol. 8, n.º 3, pp. 1–17, 2020, ISSN: 22279040. DOI: [10.3390/chemosensors8030082](https://doi.org/10.3390/chemosensors8030082).
- [81] D. Chen, H. Feng e J. Li, “Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications”, *Chemical Reviews*, vol. 112, n.º 11, pp. 6027–6053, 2012, ISSN: 00092665. DOI: [10.1021/cr300115g](https://doi.org/10.1021/cr300115g).

- [82] R. S. Andre, F. M. Shimizu, C. M. Miyazaki, A. Riul, D. Manzani, S. J. Ribeiro, O. N. Oliveira, L. H. Mattoso e D. S. Correa, "Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 238, pp. 795–801, 2017, ISSN: 09254005. DOI: [10.1016/j.snb.2016.07.099](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.099). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.099>.
- [83] K. Xu, C. Fu, Z. Gao, F. Wei, Y. Ying, C. Xu e G. Fu, "Nanomaterial-based gas sensors: A review", *Instrumentation Science and Technology*, vol. 46, n.º 2, pp. 115–145, 2018, ISSN: 15256030. DOI: [10.1080/10739149.2017.1340896](https://doi.org/10.1080/10739149.2017.1340896).
- [84] N. S. Ramgir, "Electronic Nose Based on Nanomaterials: Issues, Challenges, and Prospects", *ISRN Nanomaterials*, vol. 2013, pp. 1–21, 2013, ISSN: 2090-8741. DOI: [10.1155/2013/941581](https://doi.org/10.1155/2013/941581).
- [85] R. Bogue, "Nanomaterials for gas sensing: A review of recent research", *Sensor Review*, vol. 34, n.º 1, pp. 1–8, 2014, ISSN: 02602288. DOI: [10.1108/SR-03-2013-637](https://doi.org/10.1108/SR-03-2013-637).
- [86] L. Fu e A. M. Yu, "Carbon nanotubes based thin films: Fabrication, characterization and applications", *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 36, n.º 1, pp. 40–61, 2014, ISSN: 16065131.
- [87] M. N. Norizan, M. H. Moklis, S. Z. Ngah Demon, N. A. Halim, A. Samsuri, I. S. Mohamad, V. F. Knight e N. Abdullah, "Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors", *RSC Advances*, vol. 10, n.º 71, pp. 43 704–43 732, 2020, ISSN: 20462069. DOI: [10.1039/d0ra09438b](https://doi.org/10.1039/d0ra09438b). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0RA09438B>.
- [88] A. Yu, X. Zhang, H. Zhang, D. Han e A. R. Knight, "Preparation and electrochemical properties of gold nanoparticles containing carbon nanotubes-polyelectrolyte multilayer thin films", *Electrochimica Acta*, vol. 56, n.º 25, pp. 9015–9019, 2011, ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2011.02.100](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.100). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.100>.
- [89] A. Yu, "Carbon nanotube-polypyrrole hybrid films as potentiometric peroxide biosensors", *Chemistry Letters*, vol. 41, n.º 11, pp. 1492–1494, 2012, ISSN: 03667022. DOI: [10.1246/cl.2012.1492](https://doi.org/10.1246/cl.2012.1492).
- [90] Z. Liu, T. Yang, Y. Dong e X. Wang, "A room temperature VOCs gas sensor based on a layer by layer multi-walled carbon nanotubes/poly-ethylene glycol composite", *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, n.º 9, 2018, ISSN: 14248220. DOI: [10.3390/s18093113](https://doi.org/10.3390/s18093113).
- [91] P. Lorwongtragool, E. Sowade, N. Watthanawisuth, R. R. Baumann e T. Kerdcha-roen, "A novel wearable electronic nose for healthcare based on flexible printed chemical sensor array", *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, n.º 10, pp. 19 700–19 712, 2014, ISSN: 14248220. DOI: [10.3390/s141019700](https://doi.org/10.3390/s141019700).

- [92] A. M. Graboski, C. A. Zakrzewski, F. M. Shimizu, R. T. Paschoalin, A. C. Soares, J. Steffens, N. Paroul e C. Steffens, “Electronic Nose Based on Carbon Nanocomposite Sensors for Clove Essential Oil Detection”, *ACS Sensors*, vol. 5, n.º 6, pp. 1814–1821, 2020, ISSN: 23793694. DOI: [10.1021/acssensors.0c00636](https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00636).
- [93] K. Hara, H. Arakawa, C. Dssc, S. Cell, D. Physics, K. M. Jeerage, R. D. Noble, C. A. Koval, M. Kouhnavard, N. Ahmad, L. Babak, V. Ghaffari, N. Chandra, D. Nath, H. Joon, W.-y. Choi e J.-j. Lee, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2013, vol. 125, pp. 39–45, ISBN: 9786468600. DOI: [10.1016/j.snb.2007.02.003](https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.003). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.057>.
- [94] D. L. Chinaglia e G. Gozzi, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino”, vol. 4504, n.º 2008, 2009.
- [95] M. Grossi e B. Riccò, “Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review”, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, vol. 6, n.º 2, pp. 303–325, 2017, ISSN: 2194878X. DOI: [10.5194/jsss-6-303-2017](https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017).
- [96] I. T. Jolliffe e J. Cadima, “Principal component analysis: A review and recent developments”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 374, n.º 2065, 2016, ISSN: 1364503X. DOI: [10.1098/rsta.2015.0202](https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202).
- [97] A. Kanade e D. Shaligram, “Development of an E-Nose Using Metal Oxide Semiconductor Sensors for the Classification of Climacteric Fruits”, *International Journal of Scientific and Engineering Research*, vol. 5, n.º 2, pp. 467–472, 2014, ISSN: 2229-5518. DOI: [10.14299/ijser.2014.02.003](https://doi.org/10.14299/ijser.2014.02.003).
- [98] H. Abdi e L. J. Williams, “Principal component analysis”, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, n.º 4, pp. 433–459, 2010, ISSN: 19395108. DOI: [10.1002/wics.101](https://doi.org/10.1002/wics.101).
- [99] *Interdigitated Electrodes/ Microelectrodes*. URL: http://www.dropsens.com/en/interdigitated_electrodes.html (acedido em 04/10/2021).
- [100] C. Magro, T. Moura, P. A. Ribeiro, M. Raposo e S. Sério, “Smart Sensing for Antibiotic Monitoring in Mineral and Surface Water: Development of an Electronic Tongue Device”, em *Chemistry Proceedings*, vol. 3, 2021, pp. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3390/xxxxx>.
- [101] *Poly(allylamine hydrochloride) average Mw ~17,500 (GPC vs. PEG std.) | 71550-12-4*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/aldrich/283215> (acedido em 04/11/2021).

- [102] *Polyethylenimine, linear - PEI*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/substance/polyethyleniminelinear123459002986?context=product> (accedido em 04/11/2021).
- [103] *Poly(sodium 4-styrenesulfonate) average Mw ~70,000, powder | 25704-18-1*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/aldrich/243051> (accedido em 04/11/2021).
- [104] C. Magro, E. P. Mateus, J. M. Paz-Garcia, S. Sérgio, M. Raposo e A. B. Ribeiro, “Electronic tongue coupled to an electrochemical flow reactor for emerging organic contaminants real time monitoring”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, n.º 24, 2019, ISSN: 14248220. DOI: [10.3390/s19245349](https://doi.org/10.3390/s19245349).
- [105] J. G. Pausas, G. A. Alessio, B. Moreira e J. G. Segarra-Moragues, “Secondary compounds enhance flammability in a Mediterranean plant”, *Oecologia*, vol. 180, n.º 1, pp. 103–110, 2016, ISSN: 00298549. DOI: [10.1007/s00442-015-3454-8](https://doi.org/10.1007/s00442-015-3454-8).
- [106] F.-j. Chatelon, S. Sauvagnargues, G. Dusserre e J.-h. Balbi, “Generalized Blaze Flash, a “Flashover” Behavior for Forest Fires—Analysis from the Firefighter’s Point of View”, *Open Journal of Forestry*, vol. 04, n.º 05, pp. 547–557, 2014, ISSN: 2163-0429. DOI: [10.4236/ojf.2014.45059](https://doi.org/10.4236/ojf.2014.45059). URL: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/ojf.2014.45059>.
- [107] M. Simsikova e T. Sikola, “Interaction of Graphene Oxide with Proteins and Applications of their Conjugates”, *Journal of Nanomedicine Research*, vol. 5, n.º 2, mar. de 2017, ISSN: 23774282. DOI: [10.15406/jnmr.2017.05.00109](https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00109). URL: <https://medcraveonline.com/JNMR/interaction-of-graphene-oxide-with-proteins-and-applications-of-their-conjugates.html>.
- [108] M. R. Kreke, A. S. Badami, J. B. Brady, R. Michael Akers e A. S. Goldstein, “Modulation of protein adsorption and cell adhesion by poly(allylamine hydrochloride) heparin films”, *Biomaterials*, vol. 26, n.º 16, pp. 2975–2981, 2005, ISSN: 01429612. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2004.08.013](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.08.013).

FICHA DE SEGURANÇA EUCALIPTOL, DA SIGMA-ALDRICH

Elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Atenção

Declaração de perigo

H226

Líquido e vapores inflamáveis.

H317

Pode provocar reações alérgicas na pele.

declaração de precaução

P210

Mantenha afastado do calor/ faísca/ chama aberta/ superfícies quentes.- Não fume.

P280

Use luvas de proteção.

P302 + P352

EM CASO DE CONTATO COM A PELE: Lave com água em abundância.

Frases Suplementares de

nenhum

Perigo

FICHA DE SEGURANÇA PINENO, DA SIGMA-ALDRICH

Elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H226

Líquido e vapor inflamáveis.

H304

Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

H315

Provoca irritação cutânea.

H317

Pode provocar uma reacção alérgica cutânea.

H400

Muito tóxico para os organismos aquáticos.

declaração de precaução

P210

Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar.

P273

Evitar a libertação para o ambiente.

P280

Usar luvas de proteção.

P301 + P310 + P331

EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. NÃO provocar o vômito.

P302 + P352

SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água.

Declarações de Perigo

nenhum(a)

Adicionais

FICHA DE SEGURANÇA PAH, DA SIGMA-ALDRICH

Elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Atenção

Declaração de perigo

H302

H317

Nocivo por ingestão.

Pode provocar uma reacção alérgica cutânea.

declaração de precaução

P280

Usar luvas de proteção.

Declarações de Perigo

Adicionais

nenhum(a)

FICHA DE SEGURANÇA PEI, DA SIGMA-ALDRICH

Elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Atenção

Declaração de perigo

H315

Provoca irritação cutânea.

H319

Provoca irritação ocular grave.

declaração de precaução

P302 + P352

SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água.

P305 + P351 + P338

SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

Declarações de Perigo Adicionais

nenhum(a)

V

FICHA DE SEGURANÇA ÓXIDO DE GRAFENO, DA SIGMA-ALDRICH

Classificação da substância ou mistura

Substância ou mistura não perigosa de acordo com o Regulamento Europeu 1272/2008 (EC).

Elementos do rótulo

Substância ou mistura não perigosa de acordo com o Regulamento Europeu 1272/2008 (EC).

Outros Perigos

Esta substância/mistura não contém componentes que podem ser considerados persistentes, bioacumulativos e tóxicos (PBT), ou muito persistentes e muito bioacumulativos (vPvB) em níveis a partir de 0,1%.

FICHA DE SEGURANÇA PSS, DA SIGMA-ALDRICH

SEÇÃO 2: Identificação de perigos**2.1 Classificação da substância ou mistura**

Substância ou mistura não perigosa de acordo com o Regulamento Europeu 1272/2008 (EC).

2.2 Elementos do rótulo

Substância ou mistura não perigosa de acordo com o Regulamento Europeu 1272/2008 (EC).

Aldrich- 243051

Página 1 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA
REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM
FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A
MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

ANEXO VII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

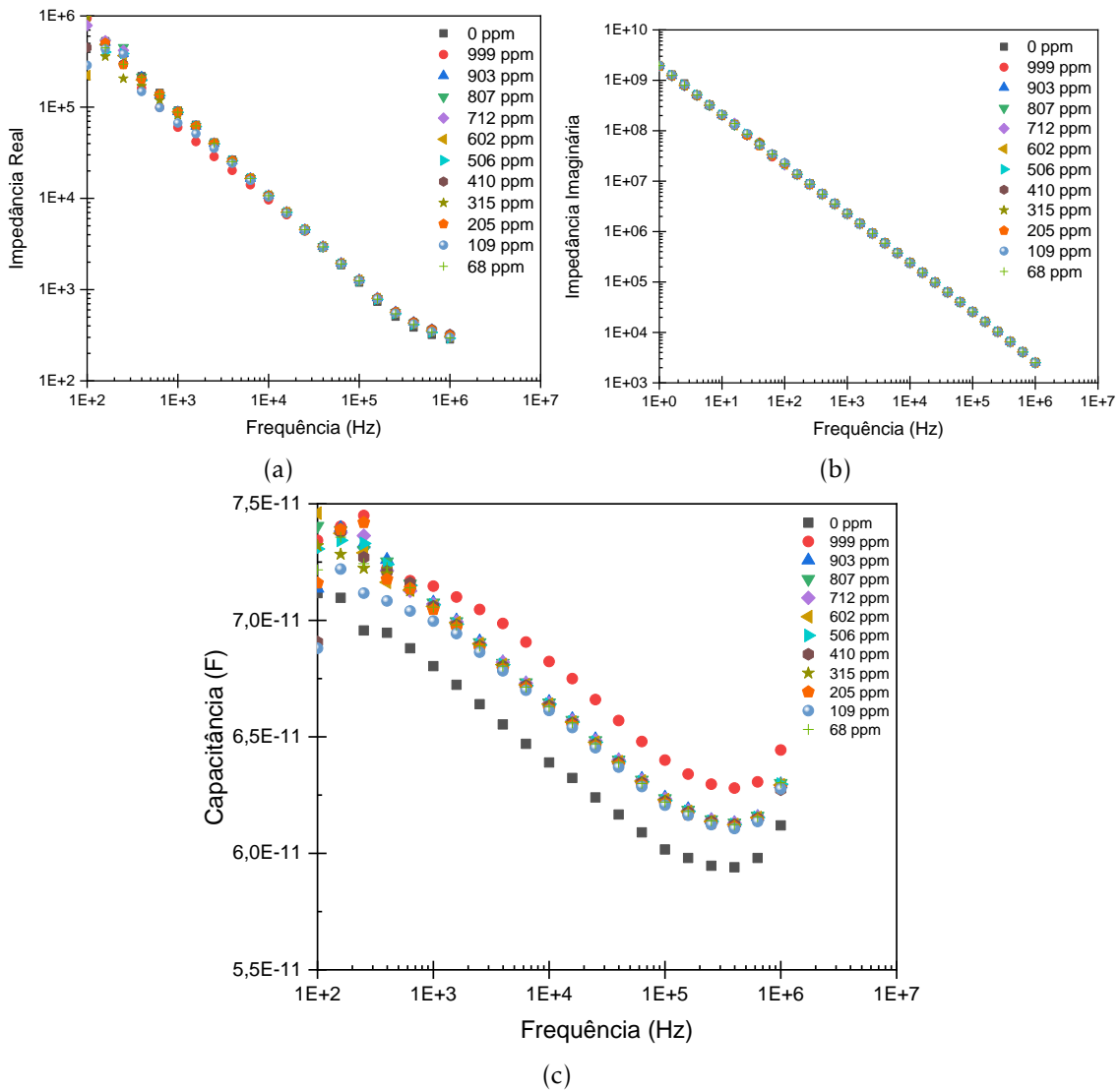


Figura VII.1: Espectros de Impedância real (VII.1a), imaginária (VII.1b) e Capacitância (VII.1c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de Eucaliptol.

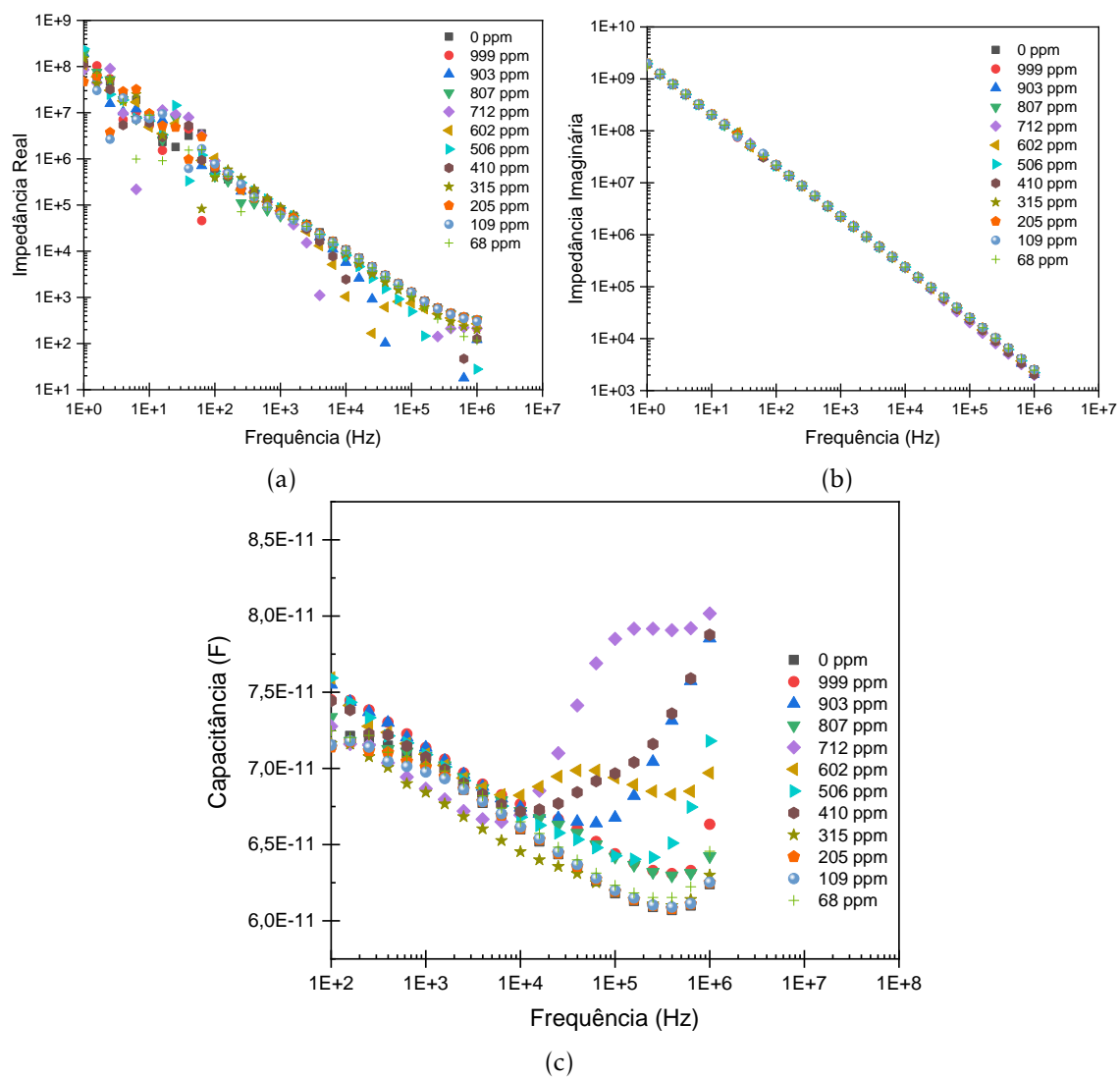


Figura VII.2: Espectros de Impedância real (VII.2a), imaginária (VII.2b) e Capacitância (VII.2c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/GO) para o estudo de Eucaliptol.

ANEXO VII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

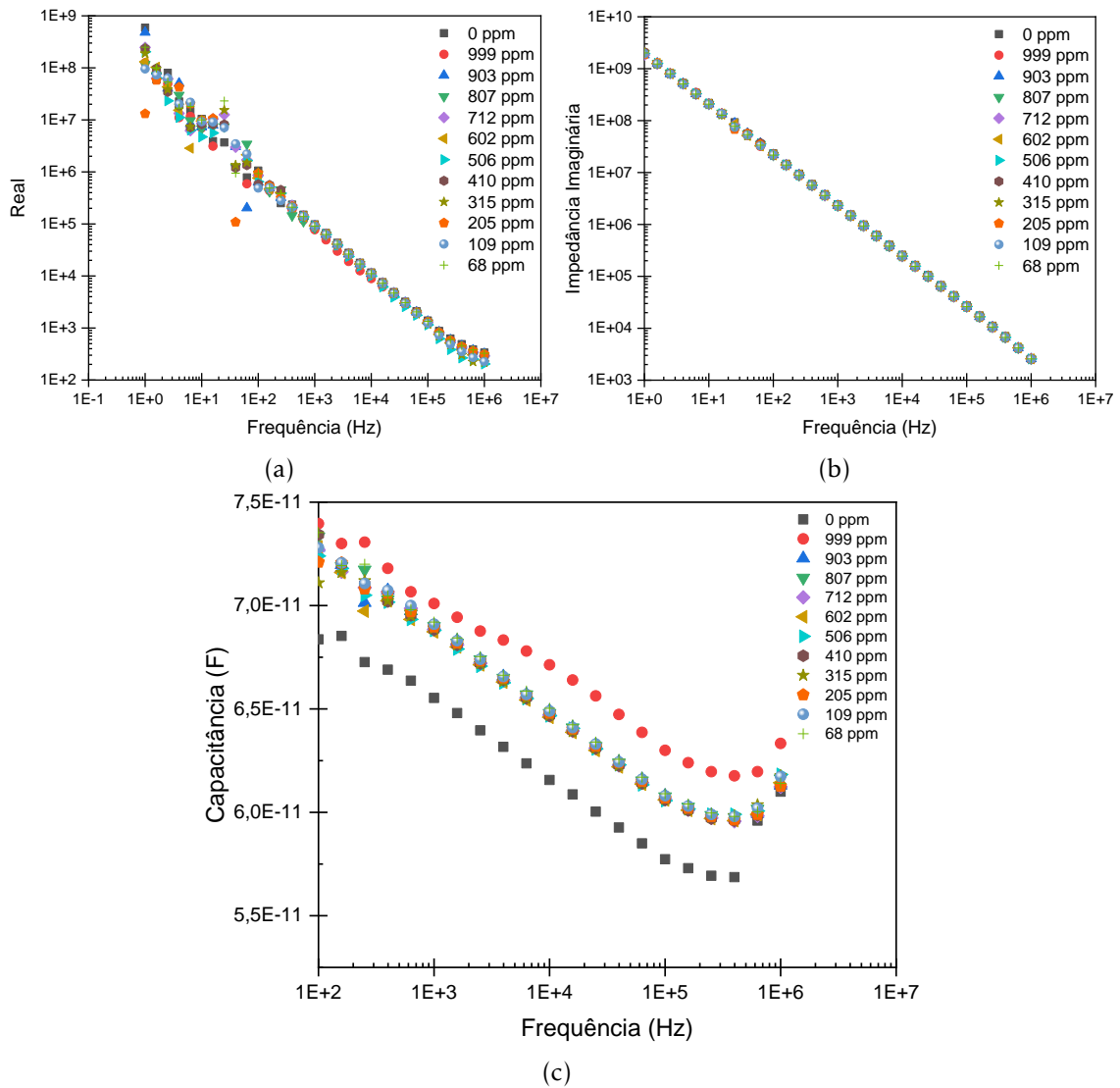


Figura VII.3: Espectros de Impedância real (VII.3a), imaginária (VII.3b) e Capacitância (VII.3c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/GO) para o estudo de Eucaliptol.

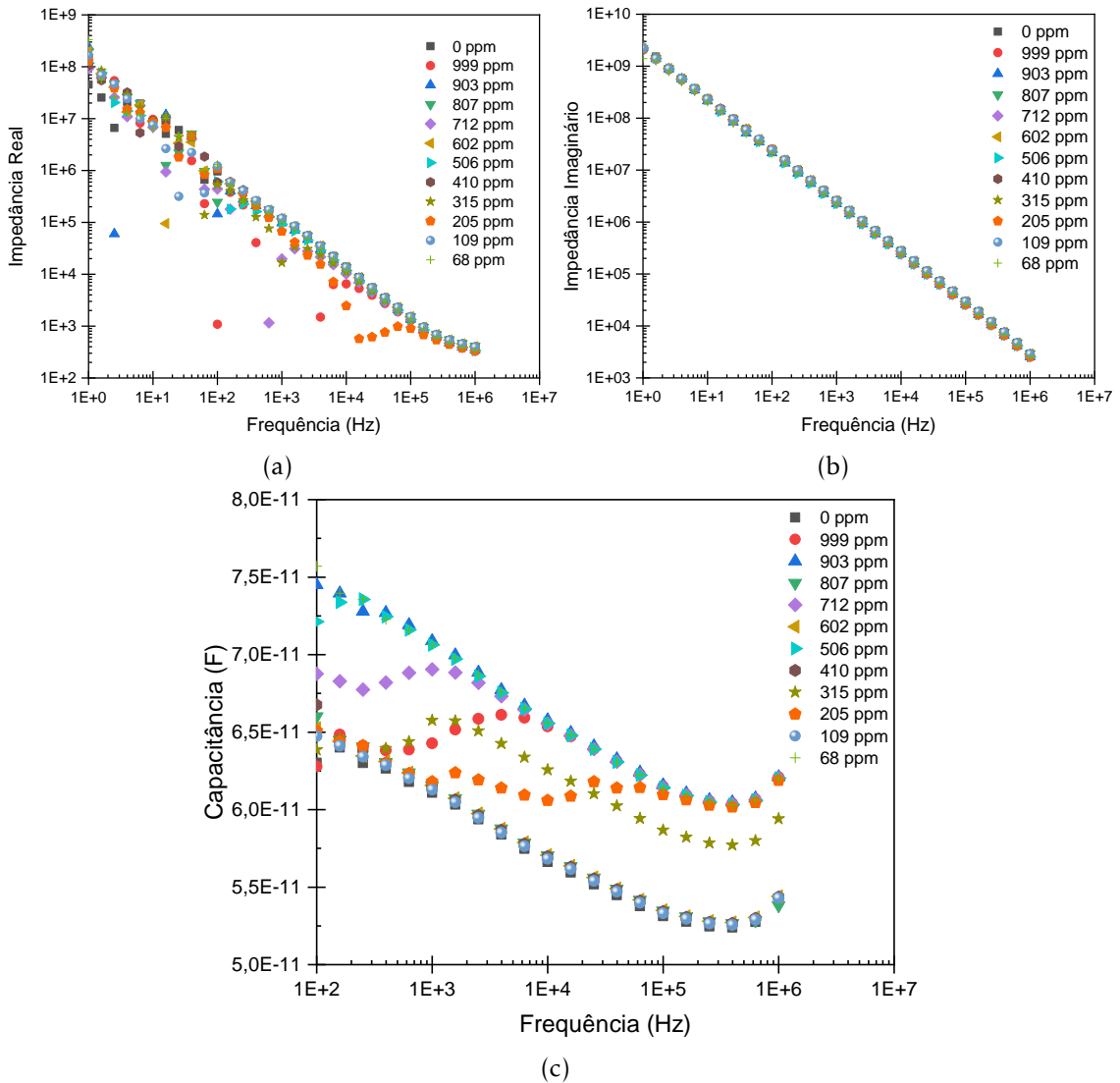


Figura VII.4: Espectros de Impedância real (VII.4a), imaginária (VII.4b) e Capacitância (VII.4c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PEI/PSS) para o estudo de Eucaliptol.

ANEXO VII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

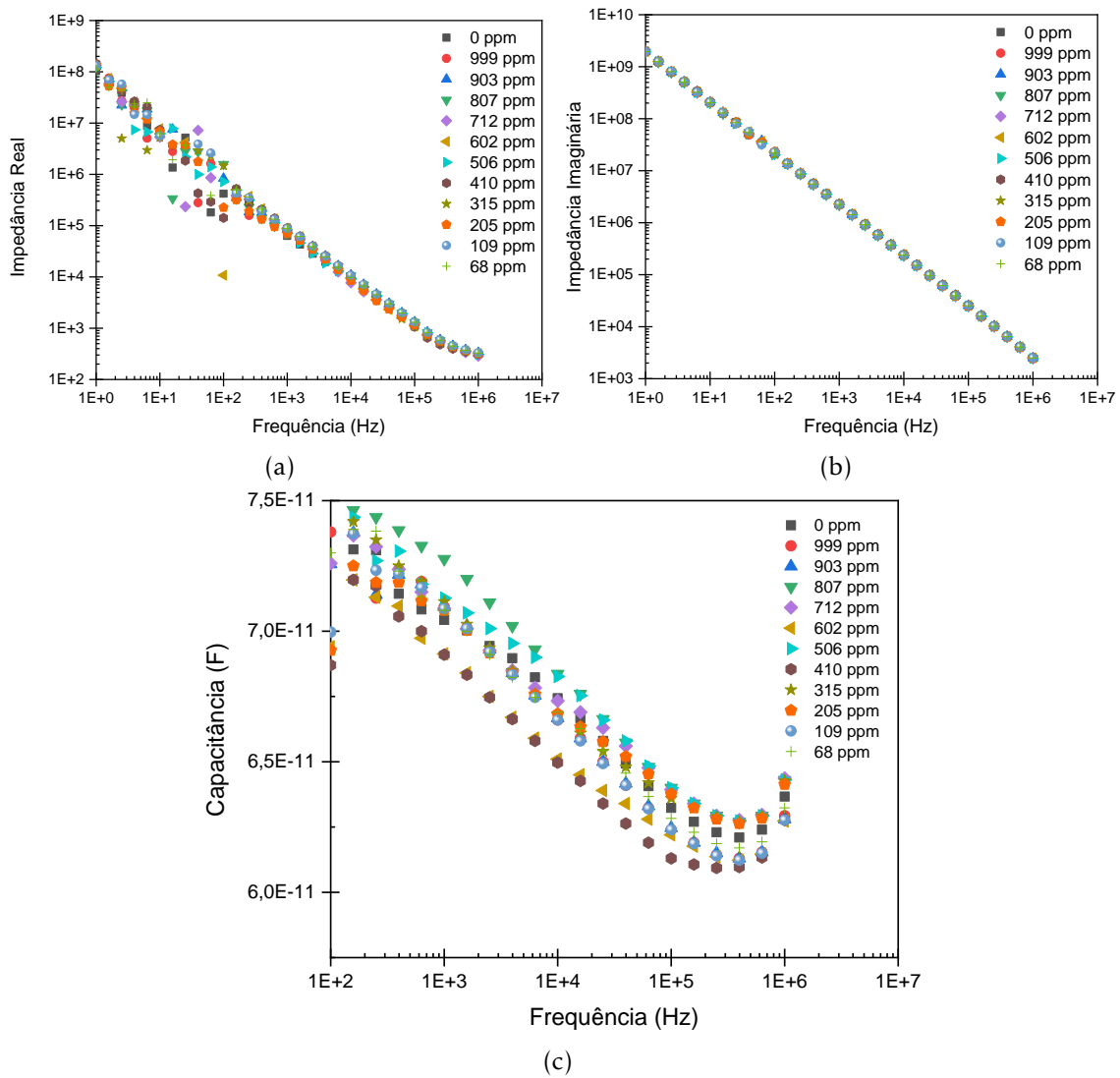


Figura VII.5: Espectros de Impedância real (VII.5a), imaginária (VII.5b) e Capacitância (VII.5c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/MWCNT) para o estudo de Eucaliptol.

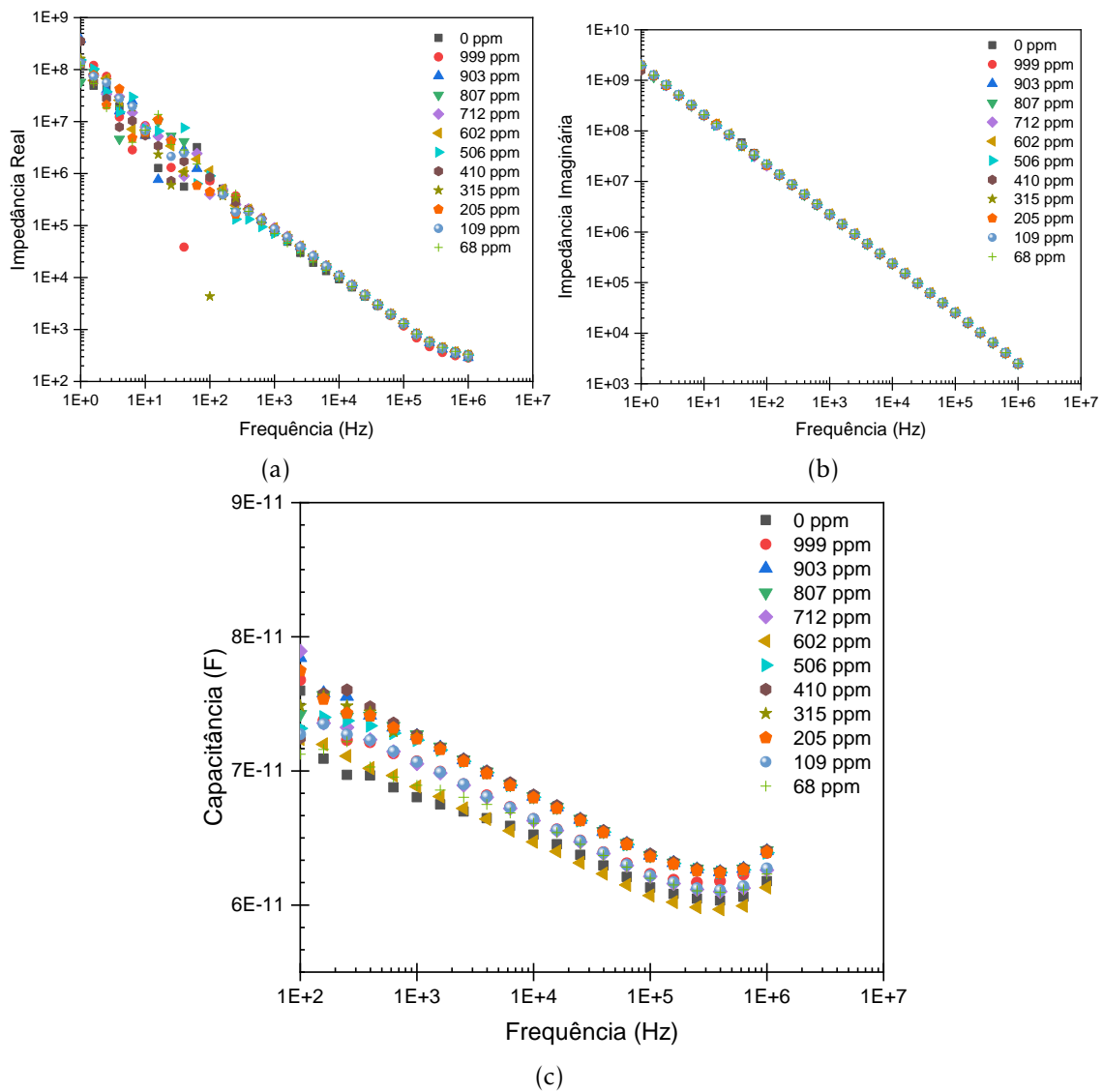


Figura VII.6: Espectros de Impedância real (VII.6a), imaginária (VII.6b) e Capacitância (VII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de (PAH/MWCNT) para o estudo de Eucaliptol.

ANEXO VII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

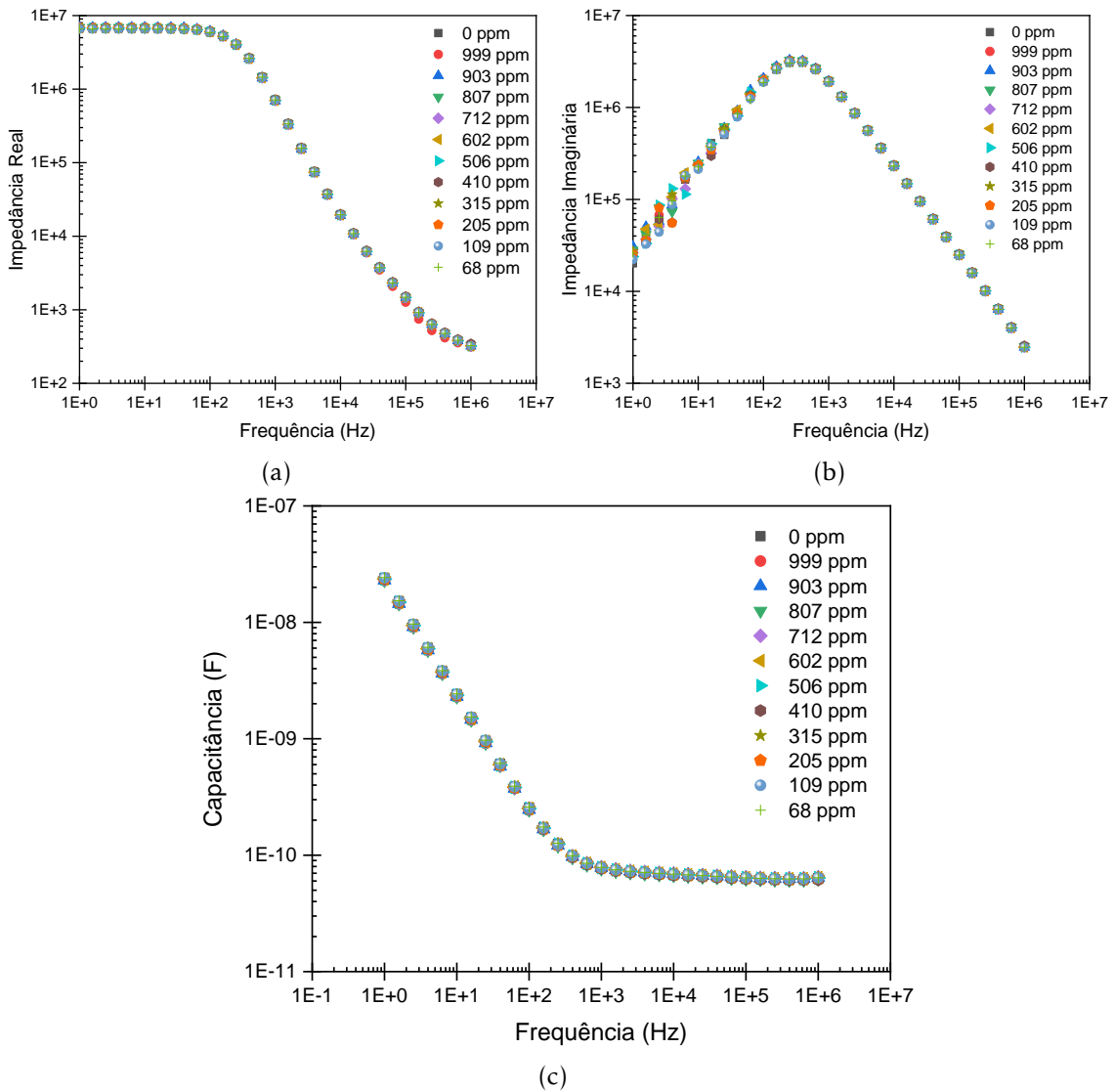


Figura VII.7: Espectros de Impedância real (VII.6a), imaginária (VII.6b) e Capacitância (VII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de TiO_2 ($100\% \text{O}_2$) para o estudo de Eucaliptol.

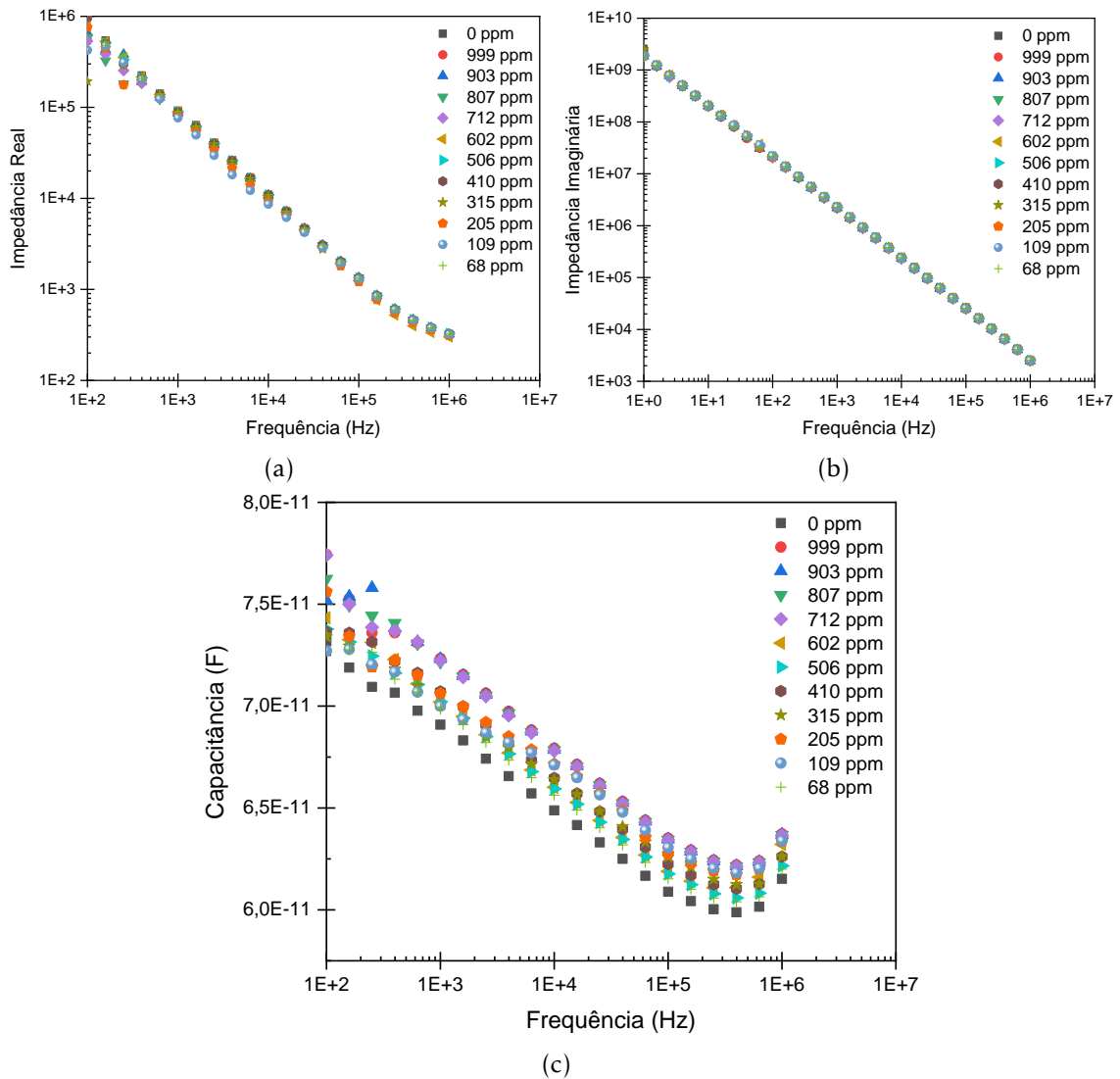


Figura VII.8: Espectros de Impedância real (VII.8a), imaginária (VII.8b) e Capacitância (VII.8c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de TiO_2 ($50\% \text{O}_2$) para o estudo de Eucaliptol.

ANEXO VII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE EUCALIPTOL

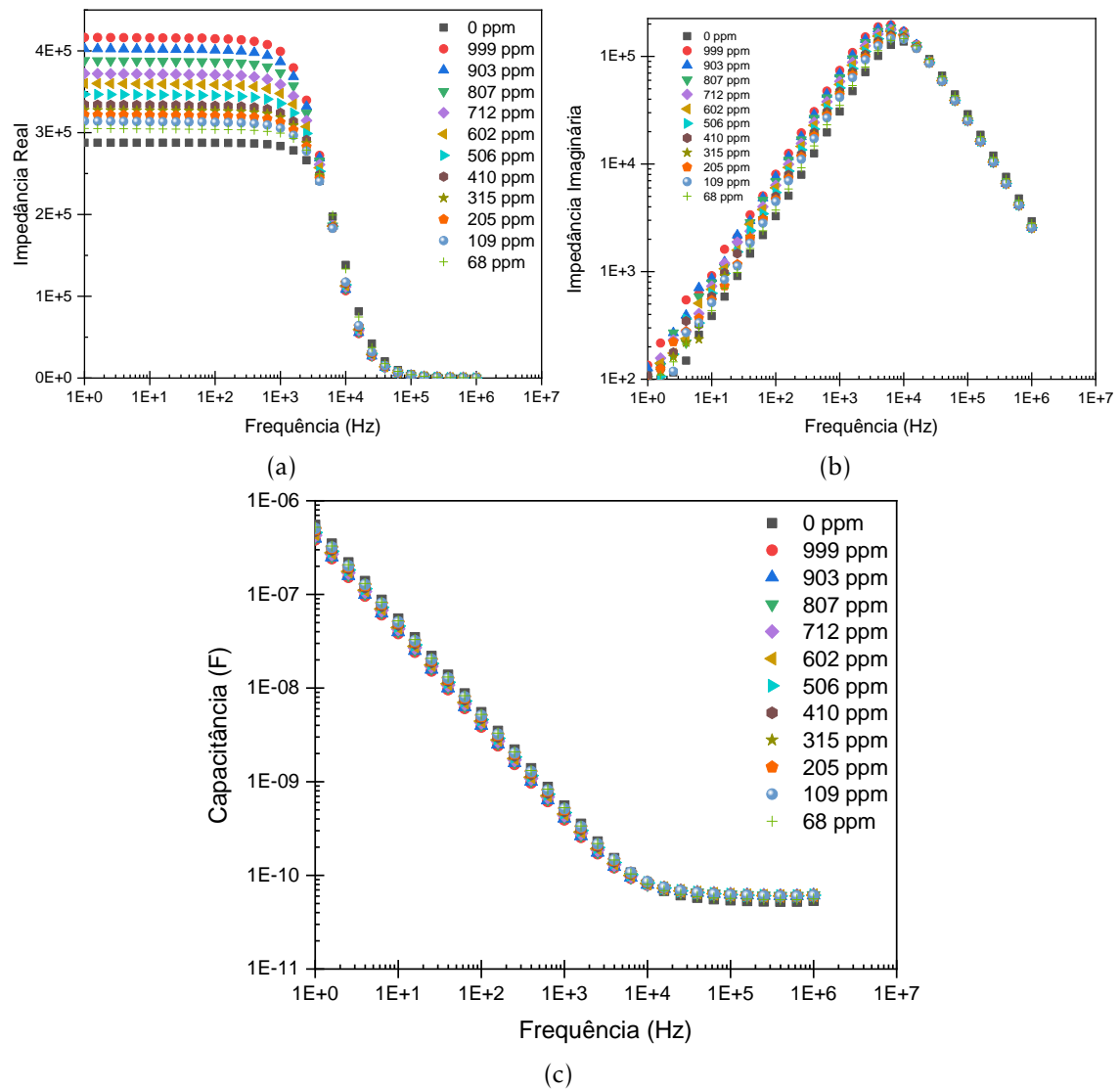


Figura VII.9: Espectros de Impedância real (VII.9a), imaginária (VII.9b) e Capacitância (VII.9c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (100%O₂) para o estudo de Eucaliptol.

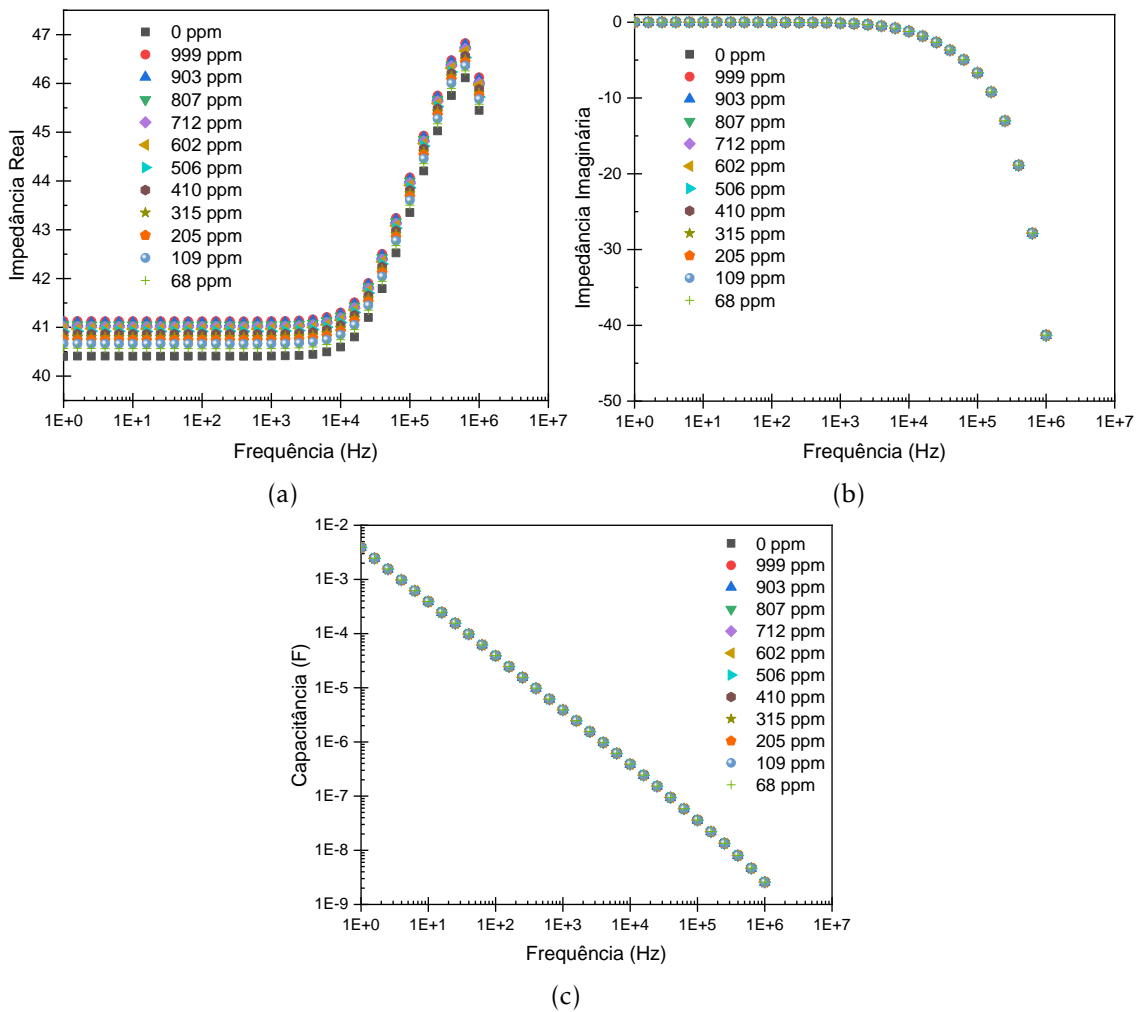


Figura VII.10: Espectros de Impedância real (VII.10a), imaginária (VII.10b) e Capacitância (VII.10c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme fino de ZnO (50%O₂) para o estudo de Eucaliptol.

REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA
REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM
FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A
MOLÉCULA DE α -PINENO

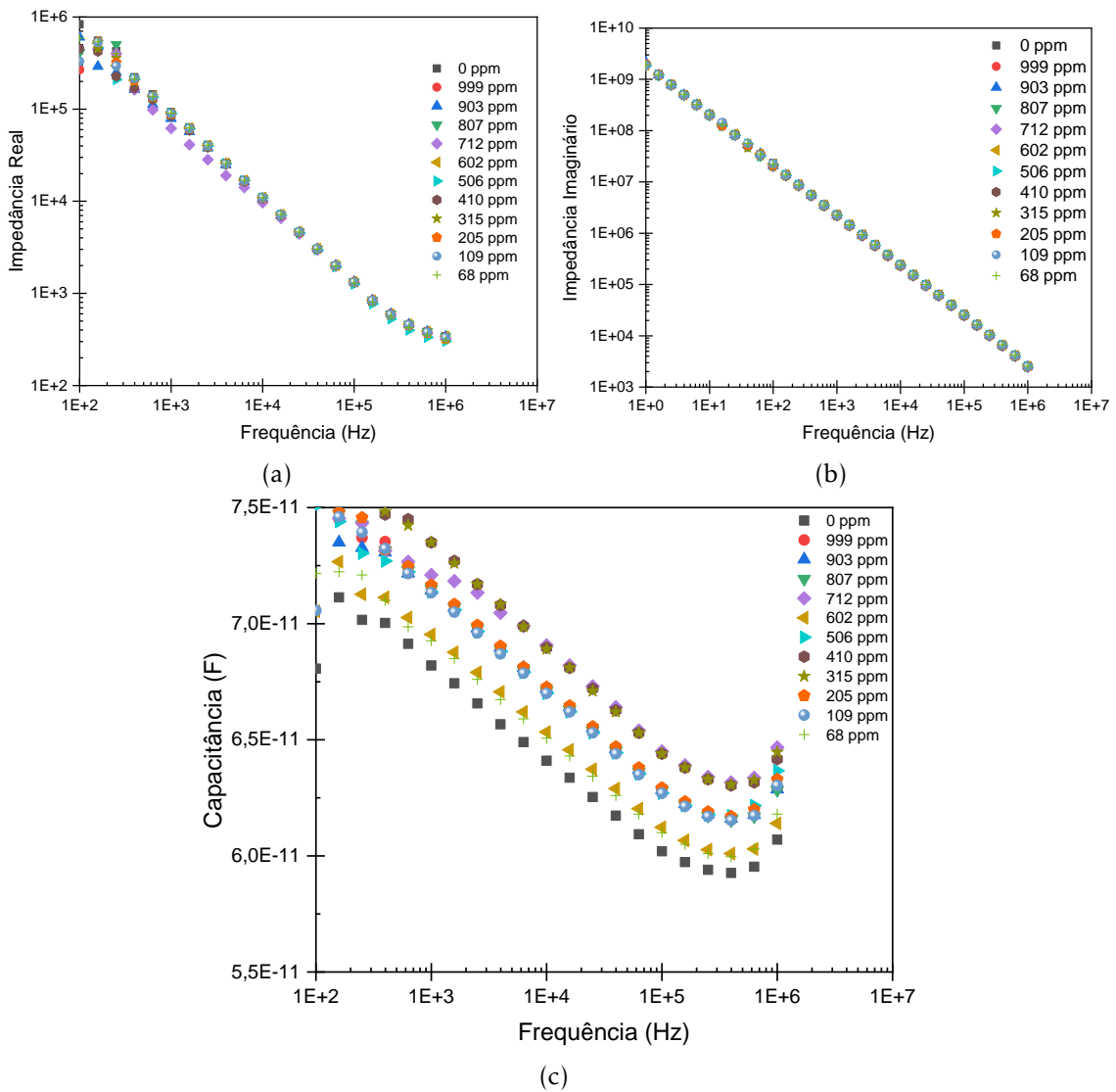


Figura VIII.1: Espectros de Impedância real (VIII.1a), imaginária (VIII.1b) e Capacitância (VIII.1c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 sem filme para o estudo de α -Pinoeno.

ANEXO VIII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE α -PINENO

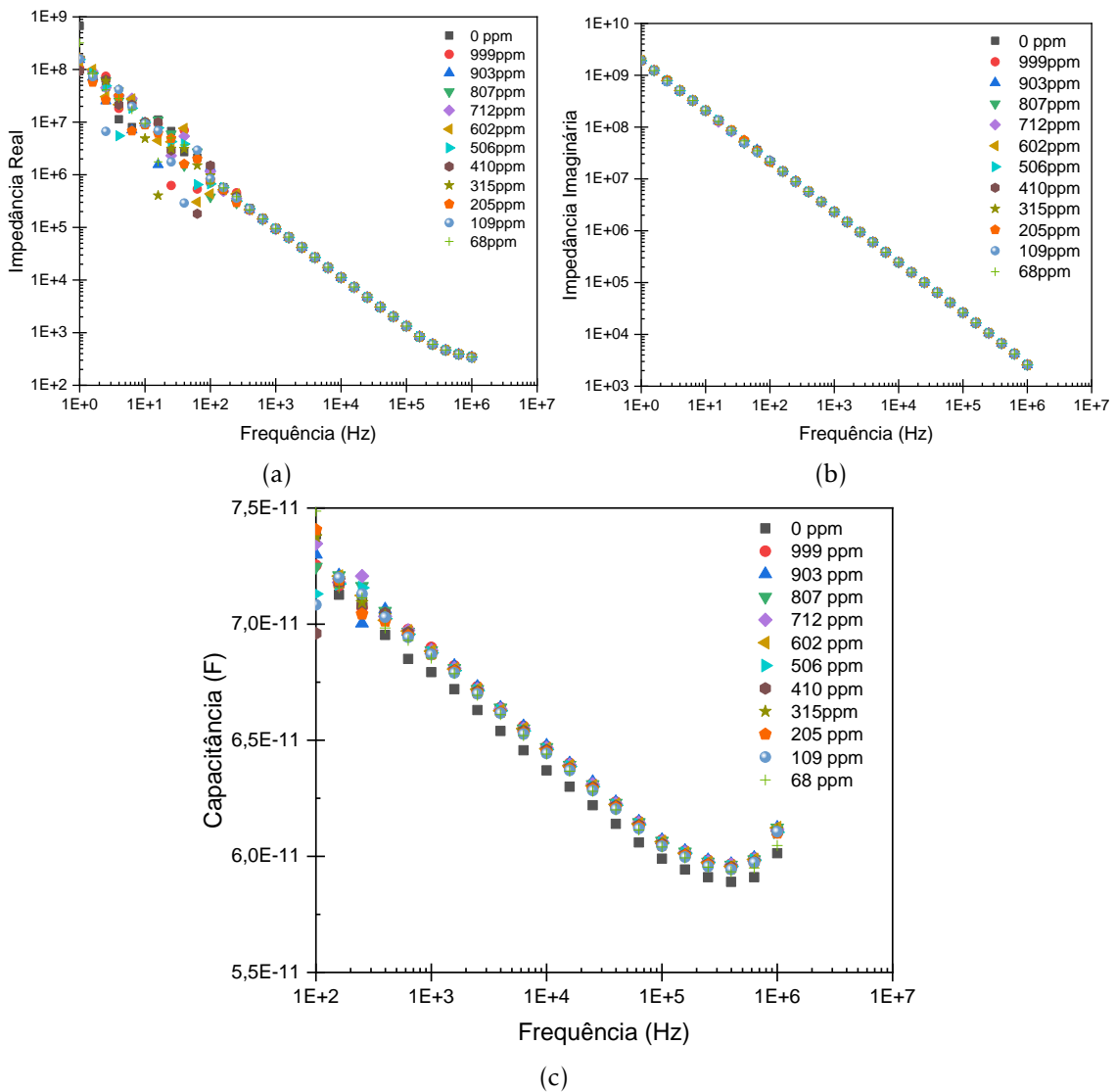


Figura VIII.2: Espectros de Impedância real (VIII.2a), imaginária (VIII.2b) e Capacitância (VIII.2c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/GO) para o estudo de α -Pineno.

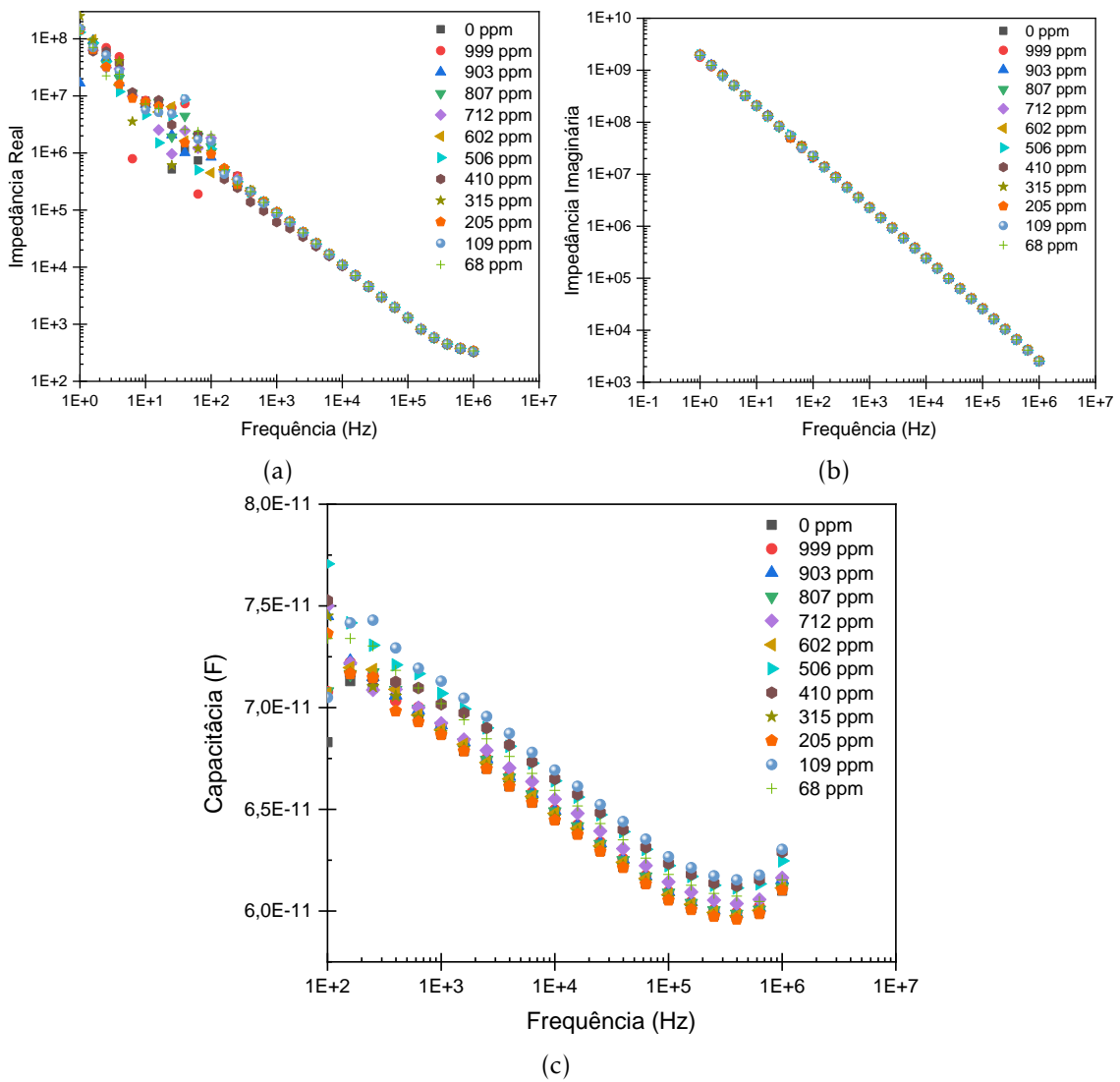


Figura VIII.3: Espectros de Impedância real (VIII.3a), imaginária (VIII.3b) e Capacitância (VIII.3c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/GO) para o estudo de α -Pinoeno.

ANEXO VIII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE α -PINENO

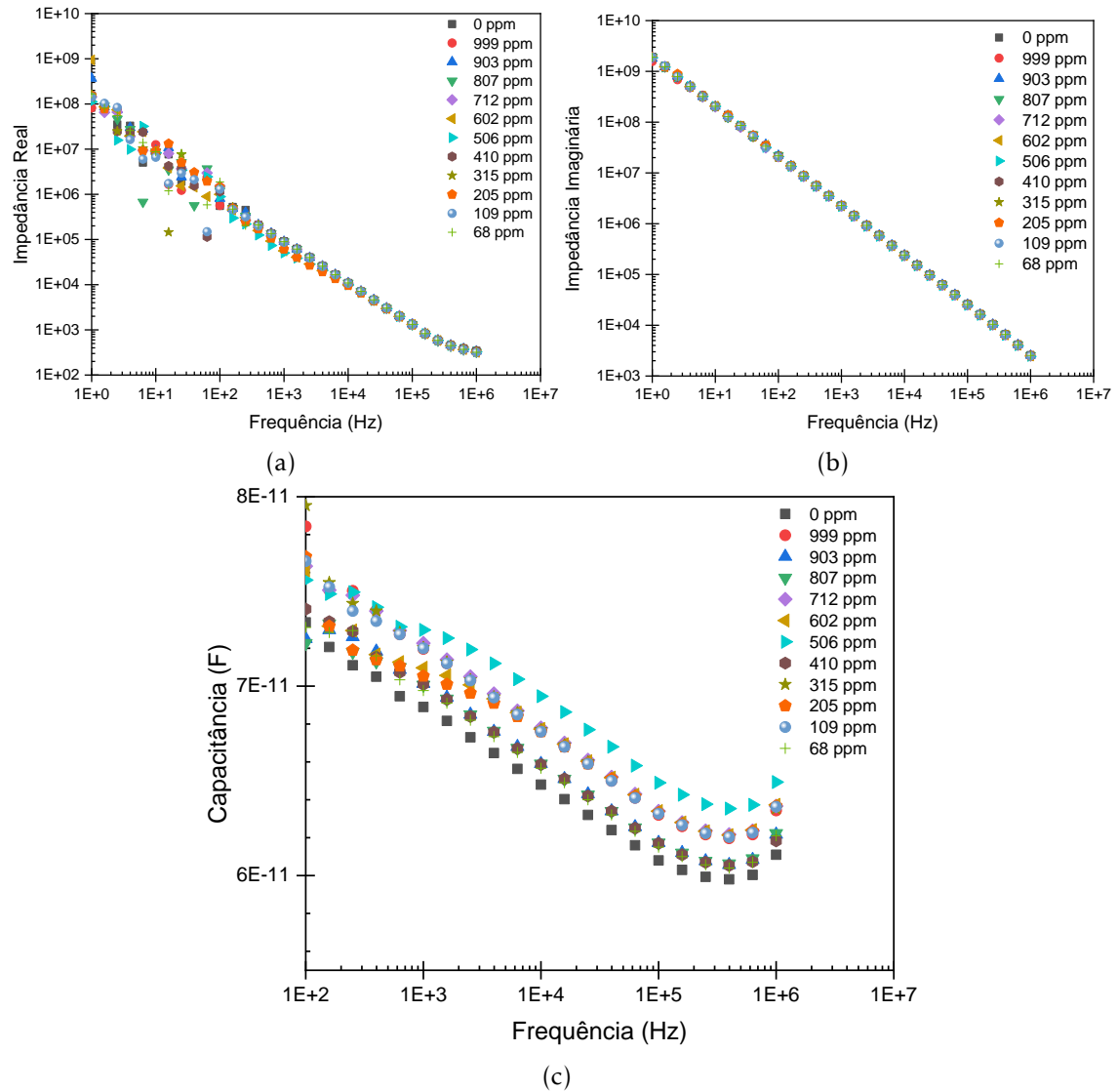


Figura VIII.4: Espectros de Impedância real (VIII.4a), imaginária (VIII.4b) e Capacitância (VIII.4c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PEI/PSS) para o estudo de α -Pineno.

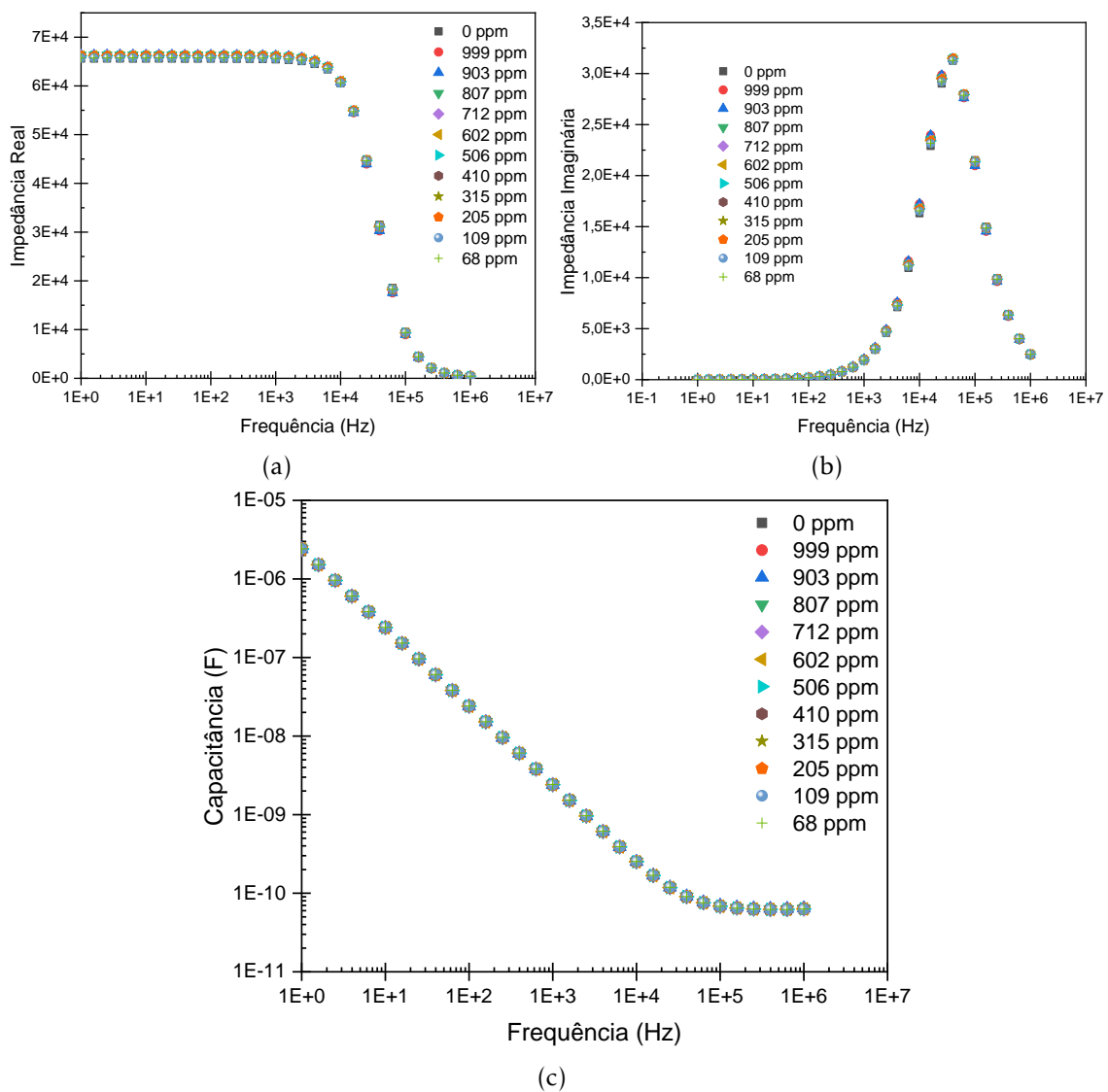


Figura VIII.5: Espectros de Impedância real (VIII.5a), imaginária (VIII.5b) e Capacitância (VIII.5c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT) para o estudo de α -Pineno.

ANEXO VIII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE α -PINENO

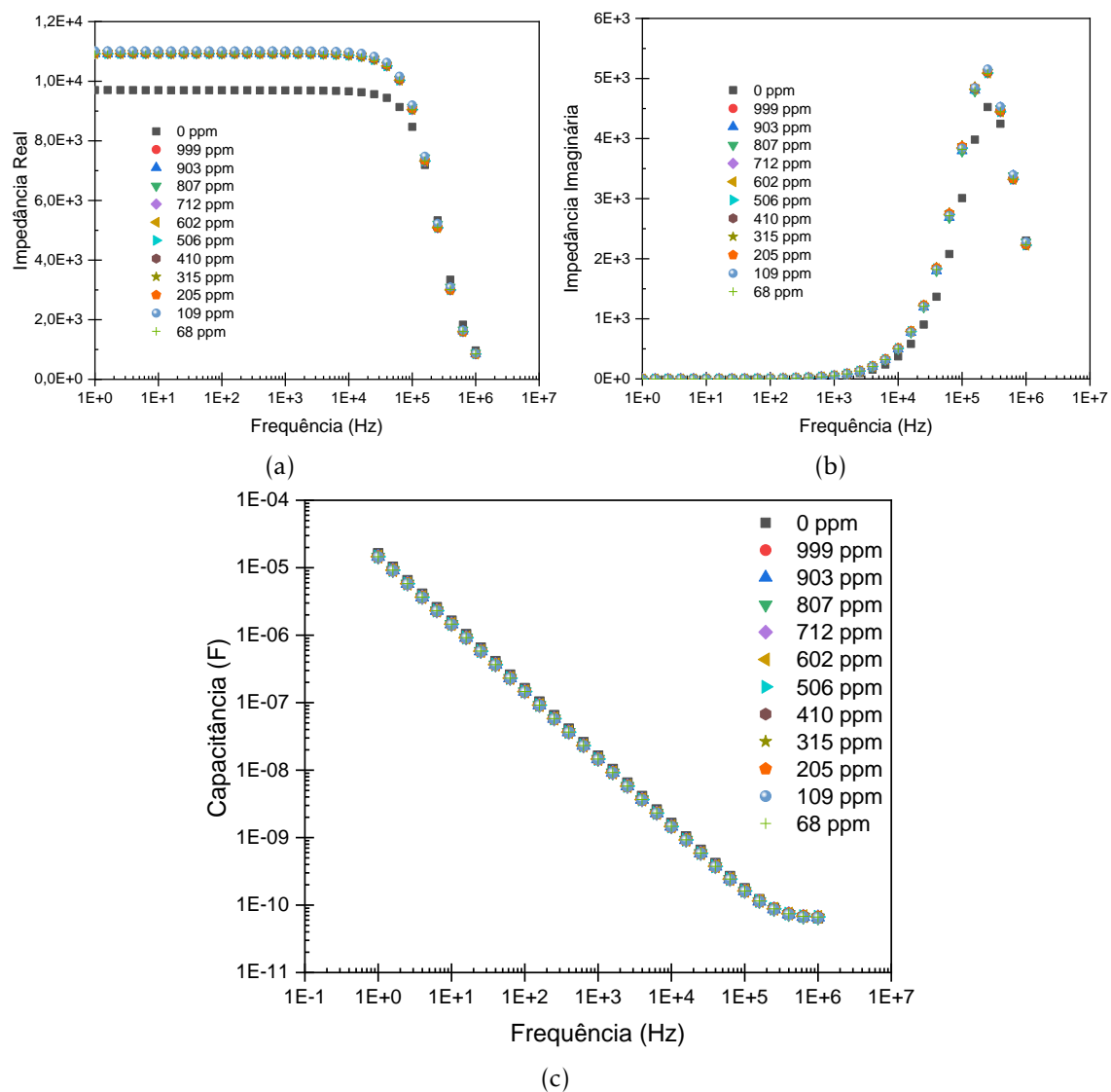


Figura VIII.6: Espectros de Impedância real (VIII.6a), imaginária (VIII.6b) e Capacitância (VIII.6c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de (PAH/MWCNT-COOH) para o estudo de α -Pineno.

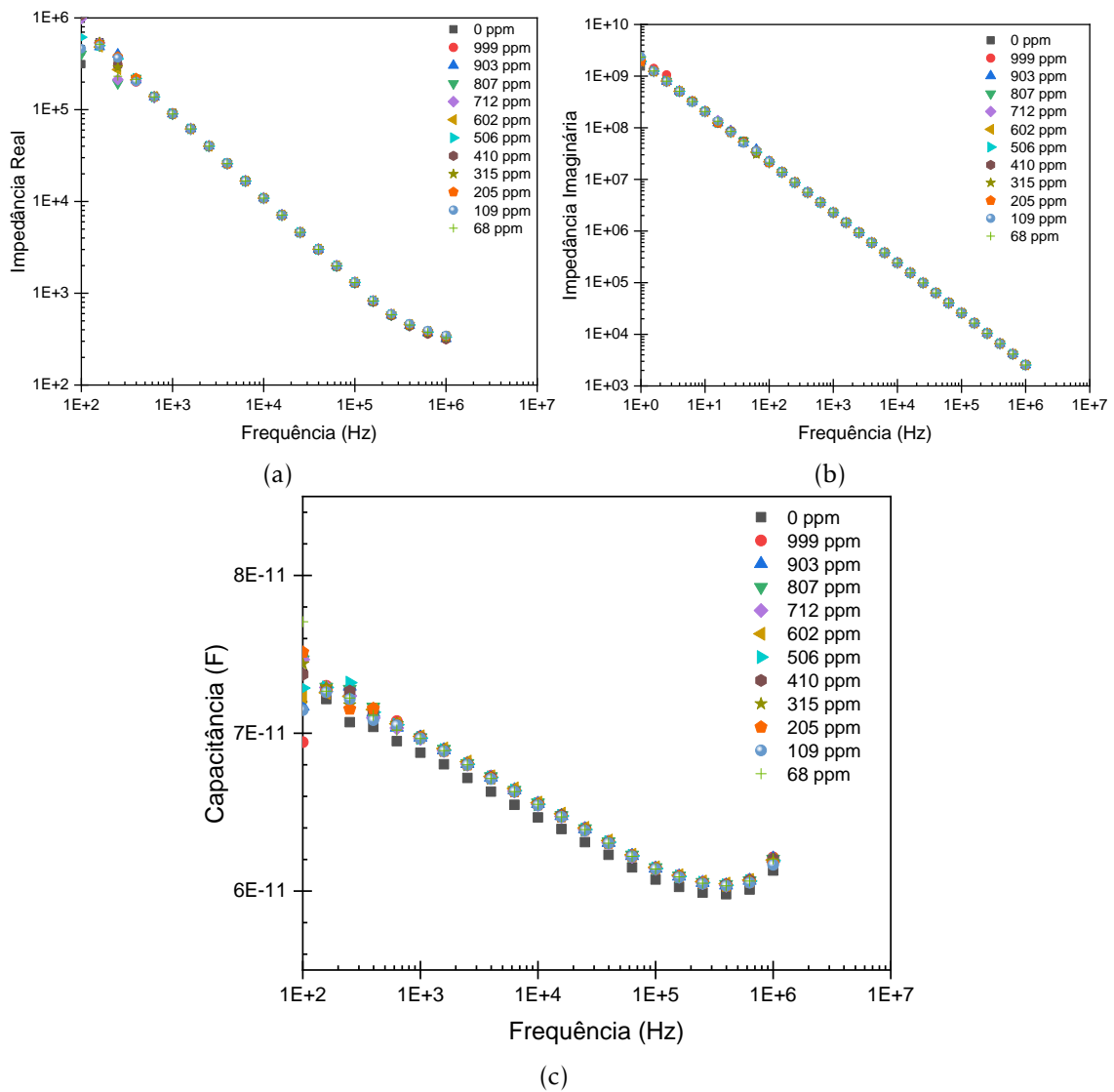


Figura VIII.7: Espectros de Impedância real (VIII.7a), imaginária (VIII.7b) e Capacitância (VIII.7c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO_2 ($100\% \text{O}_2$) para o estudo de α -Pinoeno.

ANEXO VIII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE α -PINENO

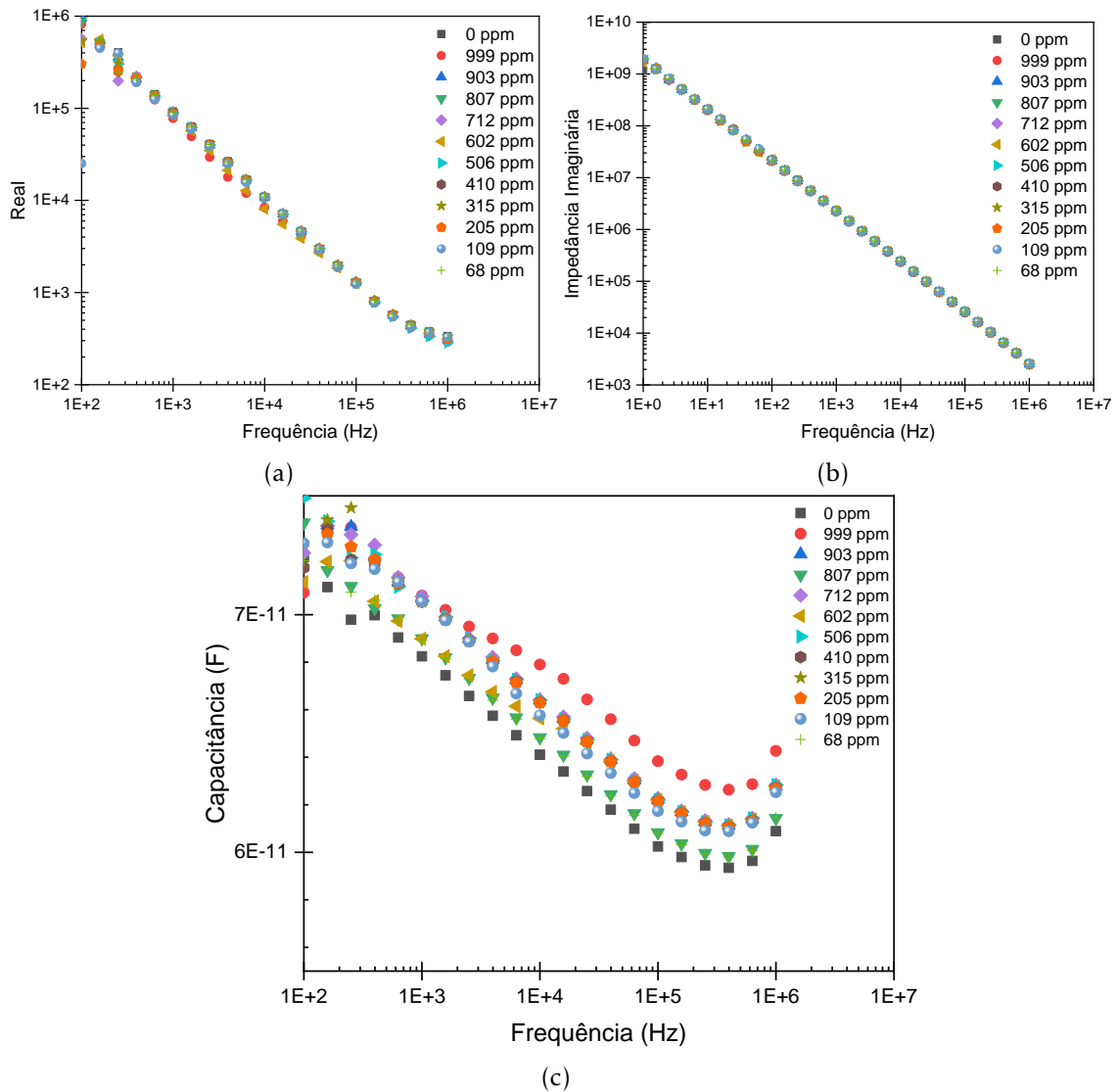


Figura VIII.8: Espectros de Impedância real (VIII.8a), imaginária (VIII.8b) e Capacitância (VIII.8c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO_2 (50% O_2) para o estudo de α -Pineno.

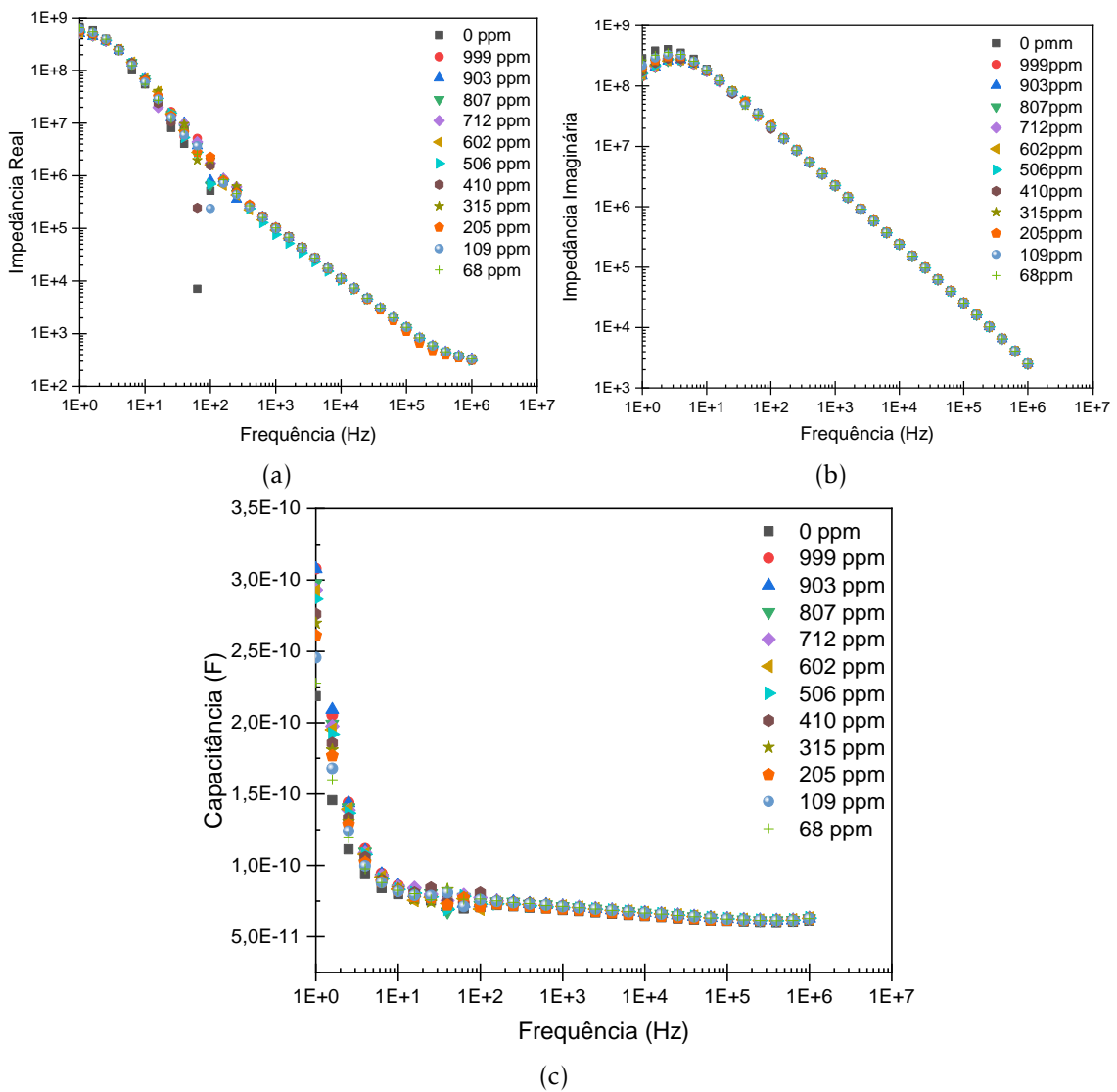


Figura VIII.9: Espectros de Impedância real (VIII.9a), imaginária (VIII.9b) e Capacitância (VIII.9c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO_2 ($100\%O_2$) para o estudo de α -Pineno.

ANEXO VIII. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS IMPEDÂNCIA REAL, IMAGINÁRIA E CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA A MOLÉCULA DE α -PINENO

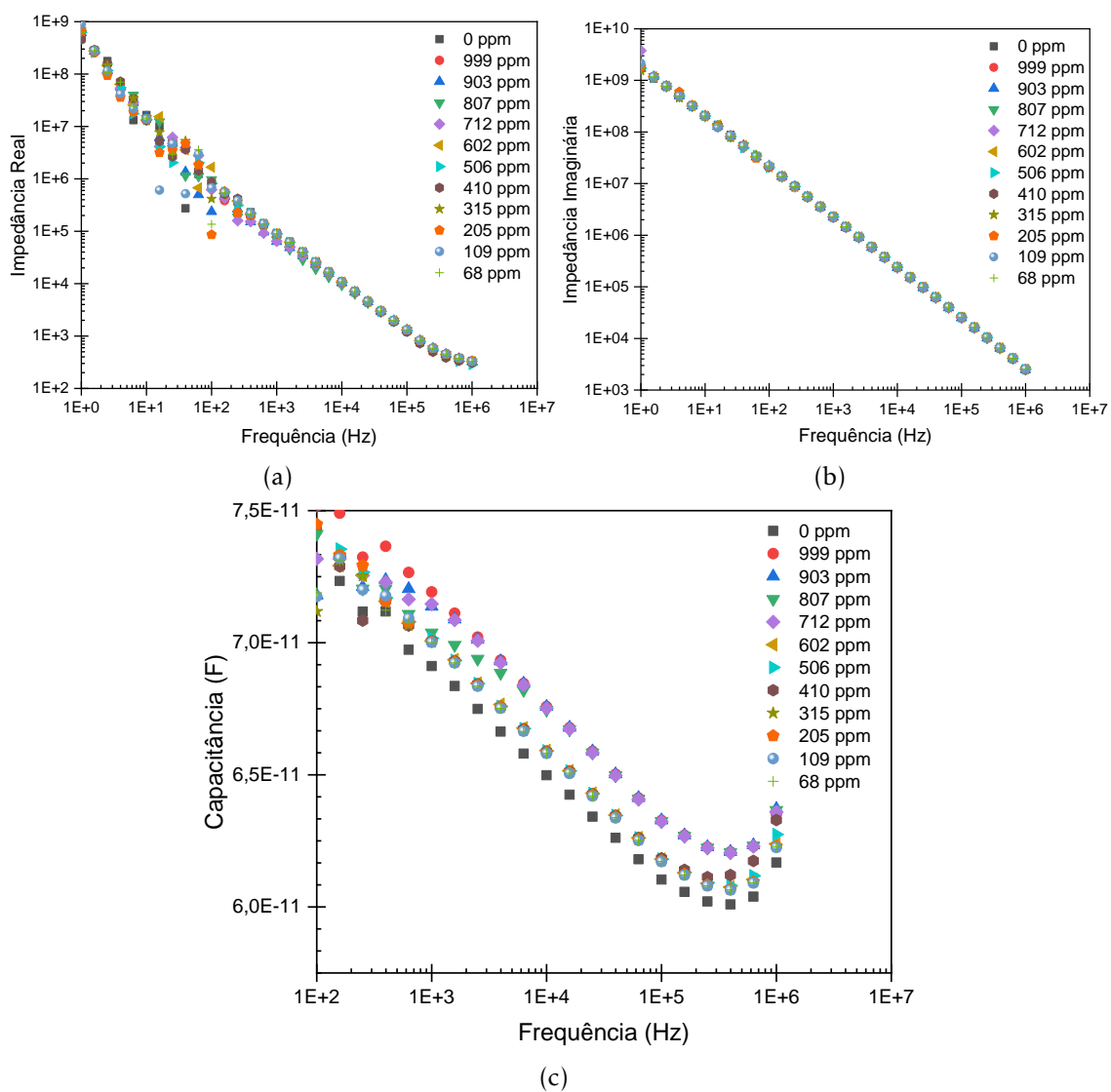


Figura VIII.10: Espectros de Impedância real (VIII.10a), imaginária (VIII.10b) e Capacitância (VIII.10c) em função da frequência, para um sensor G-IDEAU200 com filme de TiO_2 (100% O_2) para o estudo de α -Pineno.

