



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

FILIPE LIBERATO JUSTINO DINIZ

**SENSORES FLEXÍVEIS DE CONTAMINANTES POTENCIALMENTE
CORROSIVOS DO GÁS NATURAL BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS
HIERÁRQUICOS DE GRAFENO E ÓXIDOS METÁLICOS**

Recife
2024

FILIPE LIBERATO JUSTINO DINIZ

**SENSORES FLEXÍVEIS DE CONTAMINANTES POTENCIALMENTE
CORROSIVOS DO GÁS NATURAL BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS
HIERÁRQUICOS DE GRAFENO E ÓXIDOS METÁLICOS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de concentração: Fontes
Renováveis de Energia

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano De Araújo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Lopes Barros de Araújo

Recife
2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

D585s

Diniz, Filipe Liberato Justino.

Sensores flexíveis de contaminantes potencialmente corrosivos do gás natural baseados em nanocompósitos hierárquicos de grafeno e óxidos metálicos / Filipe Liberato Justino Diniz. - 2024.

150 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araujo.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2024.

Inclui Referências, Apêndices e Anexo.

1. Energia Nuclear. 2. Nanocompósitos hierárquicos. 3. Grafeno. 4. Óxido metálico. 5. Sensores vestíveis. 6. H₂S. I. Araujo, Elmo Silvano de (Orientador). II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de (Orientadora). III. Título.

UFPE

621.042 CDD (22. ed.)

BCTG/2024-47

FILIPPE LIBERATO JUSTINO DINIZ

**SENSORES FLEXÍVEIS DE CONTAMINANTES POTENCIALMENTE
CORROSIVOS DO GÁS NATURAL BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS
HIERÁRQUICOS DE GRAFENO E ÓXIDOS METÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Aprovada em: 21/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge Corrêa Greco Pailleule de Oliveira e Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Thaises Brunelle Santana de Lima (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

A crescente demanda por sensores de gás portáteis de baixa potência, essenciais para monitoramento ambiental e segurança em indústrias de alto risco, como petróleo, gás e refinarias, tem impulsionado pesquisas nesta área. Esta necessidade é decorrente da presença de gases tóxicos, inflamáveis e corrosivos, representando riscos graves para a saúde humana e ao meio ambiente. Compostos de enxofre, especialmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S), e vapores de água podem corroer tubulações, levando a vazamentos prejudiciais. Observa-se uma tendência crescente na utilização de nanomateriais carbonáceos, especialmente o grafeno e seus derivados, como o óxido de grafeno reduzido, como materiais sensores, devido às suas propriedades eletrônicas e morfológicas únicas. A sensibilização por metais nobres, através de interações químicas e/ou eletrônicas, surge como um método eficaz para aprimorar a capacidade de detecção do grafeno, especialmente para gases como o H_2S , facilmente adsorvido em folhas de grafeno hibridizadas com óxidos de metais nobres e de transição. Neste trabalho, nanocompósitos hierárquicos de grafeno e nanopartículas de óxidos metálicos foram obtidos através da técnica de síntese química solvotérmica e depositados em fios de tecido. Estes fios condutores foram transformados em sensores flexíveis de gás/vapor, mostrando uma alta sensibilidade na detecção de H_2S na faixa de concentração de 10 a 2000 ppm. As modificações nos parâmetros revelaram uma variação percentual na condutividade elétrica de até 130%, oferecendo um maior alcance de detecção. Além disso, esses sensores demonstraram alta responsividade às variações na umidade relativa do ar, mantendo uma resposta linear entre 10% e 90% de umidade relativa e uma faixa de temperatura ambiente de 18°C a 31°C. Este estudo inovador não apenas apresenta uma abordagem única usando grafeno como aditivo, mas também propõe uma nova era de sensores eletrônicos portáteis, com aplicabilidades diversas e relevantes para a indústria de alto risco.

Palavras chaves: Nanocompósitos hierárquicos; Grafeno; Óxido metálico; Sensores vestíveis; H_2S .

ABSTRACT

The increasing demand for low-power portable gas sensors, vital for environmental monitoring and safety in high-risk industries such as petroleum, gas, and refineries, has driven extensive research in this field. This demand arises from the presence of toxic, flammable, and corrosive gases, posing severe risks to both human health and the environment. Sulfur compounds, especially hydrogen sulfide (H_2S), and water vapors can corrode pipelines, leading to detrimental leaks. There is a growing trend in the use of carbonaceous nanomaterials, particularly graphene and its derivatives such as reduced graphene oxide, as sensor materials due to their unique electronic and morphological properties. Sensitization by noble metals, through chemical and/or electronic interactions, emerges as an effective method to enhance graphene's detection capability, especially for gases like H_2S , easily adsorbed onto graphene sheets hybridized with noble and transition metal oxides. In this research, hierarchical nanocomposites of graphene and metal oxide nanoparticles were synthesized using the hydrothermal/solvothermal chemical technique and deposited onto fabric threads. These conductive threads were transformed into flexible gas/vapor sensors, exhibiting high sensitivity in detecting H_2S within the concentration range of 10 to 2000 ppm. Parameter modifications revealed a percentage variation in electrical conductivity of up to 130%, providing a broader detection range. Moreover, these sensors exhibited high responsiveness to fluctuations in relative air humidity, maintaining a linear response between 10% and 90% relative humidity within an ambient temperature range of 18°C to 31°C. This innovative study not only introduces a unique approach utilizing graphene as an additive but also heralds a new era of portable electronic sensors with diverse and pertinent applications in high-risk industries.

Keywords: Hierarchical nanocomposites; Graphene; Metal oxides; Wearable sensors; H_2S .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	O esquema geral dos sensores sensíveis a massa.....	24
Figura 2 –	Princípio da tecnologia de sensor de gás ópticos.....	24
Figura 3 –	Princípio da medição da concentração de gás paramagnético.....	25
Figura 4 –	Princípios básicos de sensores catalíticos de gás.....	26
Figura 5 –	Princípios básicos de sensores condutividade térmica.....	26
Figura 6 –	Princípio básico do sensor eletroquímico de gás.....	27
Figura 7 –	Esquema mostrando os mecanismos de detecção de gás de MOS tipo-n.....	33
Figura 8 –	Esquema mostrando os mecanismos de detecção de gás de MOS tipo-p.....	34
Figura 9 –	Estrutura típica de um sensor de condutividade.....	35
Figura 10 –	Características típicas do sensor de gás semicondutor: (a) transiente de resposta; (b) dependência da temperatura da resposta do gás; (c) dependência de R_g a concentração de gás.....	37
Figura 11 –	Alótropos do carbono e suas hibridizações.....	41
Figura 12 –	Estrutura atômica do diamante.....	42
Figura 13 –	Estrutura do C_{60}	43
Figura 14 –	Nanotubo de carbono. A) nanotubos de parede única (SWNTs); b) nanotubos de paredes múltiplas.....	44
Figura 15 –	Estrutura atômica do grafite.....	45
Figura 16 –	Estrutura atômica do grafeno.....	45
Figura 17–	Forma primária de todas as estruturas gráficas (a) Fullerenos, (b) Nanotubos, (c) Grafite.....	46
Figura 18 –	Esquema de produção da abordagem <i>top-down</i>	47
Figura 19 –	Esquema de produção da abordagem <i>bottom-up</i>	48
Figura 20 –	Técnica de clivagem micromecânica para a produção de grafeno.....	49
Figura 21 –	Estruturas de grafeno e óxido de grafeno e grupos oxigenados do óxido de grafeno.....	51
Figura 22 –	Etapas do processo de modificação do grafite.....	53

Figura 23 –	Esquema do princípio do sensor de gás quimiresistor baseado em grafeno.....	55
Figura 24 –	Classificação de nanomateriais com base na dimensionalidade.....	56
Figura 25 –	Nanoestruturas hierárquicas a partir de nanoestruturas primárias.....	57
Figura 26 –	Célula unitária de SnO_2	60
Figura 27 –	Estrutura wurtzita do ZnO	61
Figura 28 –	Célula unitária de Cu_2O	62
Figura 29 –	Representação esquemática da síntese de um nanocompósito hierárquico de rGO@OM	64
Figura 30 –	Fluxograma de cada etapa para obtenção dos materiais e sua aplicação.....	65
Figura 31 –	Produtos de cada etapa da síntese do óxido de grafeno.....	67
Figura 32 –	Óxido de grafeno reduzido termicamente.....	68
Figura 33 –	Ilustração esquemática para a síntese do nanocompósito rGO@OM	69
Figura 34 –	Nanocompósitos de rGO@SnO_2	70
Figura 35 –	Nanocompósitos de rGO@ZnO	71
Figura 36 –	Nanocompósitos de $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$	71
Figura 37 –	Pó de albumina de ovo de galinha (AOG) desidratada.....	73
Figura 38 –	O método de preparação dos fios decorados com nanocompósitos.....	74
Figura 39 –	Parâmetros de geometria do eletrodo interdigitado utilizado...	77
Figura 40 –	Teste de dobra/flexão em dois estados: a) esticados; b) dobrado.....	79
Figura 41 –	O método para o teste de durabilidade a imersão em água.....	80
Figura 42 –	Câmara de umidade constante com uma única solução salina saturada.....	82
Figura 43 –	Sensor ASAIR AHT20.....	82
Figura 44 –	Configuração esquemática do teste de detecção de umidade.	83
Figura 45 –	Sensor MQ136.....	84
Figura 46 –	Configuração esquemática do teste de detecção de gás.....	85
Figura 47 –	Padrões de difração de raios X para grafite, GO, rGO, e nanocompósitos rGO@SnO_2 , rGO@ZnO e $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$	87

Figura 48 –	Espectros FTIR das diferentes etapas da obtenção dos nanocompósitos.....	89
Figura 49 –	Curvas I–V do rGO, rGO@Cu ₂ O, rGO@SnO ₂ e rGO@ZnO sintetizados.....	91
Figura 50 –	Resistência específica de massa do fio de algodão revestido com rGO variando os ciclos de revestimento por imersão e secagem.....	93
Figura 51 –	Resistência específica de massa do fio de algodão revestido com rGO@Cu ₂ O variando os ciclos de revestimento por imersão e secagem.....	93
Figura 52 –	Razão de revestimento do A) rGO@Cu ₂ O e B) rGO no fio de algodão em função dos ciclos de revestimento.....	94
Figura 53 –	Resistência elétrica ao longo do comprimento do fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu ₂ O.....	95
Figura 54 –	Resistência elétrica ao longo do comprimento do fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO.....	95
Figura 55 –	a) Compósito de GX@Cu ₂ O; b) Fio de algodão recoberto com o compósito GX@Cu ₂ O.....	97
Figura 56 –	Estabilidade da resistência elétrica durante ciclos de flexão para o fio revestido com nanocompósito rGO@Cu ₂ O.....	98
Figura 57 –	Estabilidade da resistência elétrica durante ciclos de flexão para o fio revestido com rGO.....	98
Figura 58 –	Variação percentual da resistência elétrica do fio revestido com nanocompósito rGO@Cu ₂ O em função dos ciclos de imersão em água.....	99
Figura 59 –	MEV do grafite intercalado.....	101
Figura 60 –	MEV do grafite expandido.....	101
Figura 61 –	MEV do óxido de grafeno.....	102
Figura 62 –	MEV do óxido de grafeno reduzido termicamente.....	103
Figura 63 –	MEV de amostras de fio de algodão: a) tratado com albumina; b) recoberto com rGO.....	104
Figura 64 –	MEV de amostras de fios de algodão recoberto com rGO.....	104
Figura 65 –	MEV do nanocompósito rGO@Cu ₂ O.....	105
Figura 66 –	Distribuição do tamanho de partículas calculado a partir dos dados de tamanho de partícula da Figura 65.a).....	106
Figura 67 –	MEV de amostras de fios de algodão recoberto com rGO@Cu ₂ O.....	107
Figura 68 –	MEV de uma fibra de algodão recoberto com rGO@Cu ₂ O.....	107
Figura 69 –	MEV do GO (esquerda) e seu espectro de energia dispersiva (direita).....	108

Figura 70 –	Imagem de MEV de rGO@Cu ₂ O para seleção das regiões de análise EDS.....	109
Figura 71 –	Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu ₂ O (Espectro 1).....	109
Figura 72 –	Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu ₂ O (Espectro 2).....	110
Figura 73 –	Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu ₂ O (Espectro 3).....	110
Figura 74 –	Curvas I-V características do fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu ₂ O para diferentes RH.....	112
Figura 75 –	Curvas I-V características do fio de algodão revestido com rGO para diferentes RH.....	112
Figura 76 –	Curva Resistência versus Umidade Relativa das 3 amostras de fios de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu ₂ O.....	114
Figura 77 –	Curva Resistência versus Umidade Relativa das 3 amostras de fios de algodão revestido com rGO.....	114
Figura 78 –	Resposta transitória do fio nanocompósito de rGO@Cu ₂ O.....	116
Figura 79 –	Comportamento da resistência elétrica para o fio revestido com rGO@Cu ₂ O e com rGO em comparação com um sensor de umidade comercial, diante de variações cíclicas de umidade relativa.....	117
Figura 80 –	Curva de calibração da sensibilidade dos fios recobertos com rGO@Cu ₂ O.....	119
Figura 81 –	Otimização da função linear para o modelo de Richard de crescimento não linear.....	121
Figura 82 –	Curva de resposta a umidade para diferentes sensores: sensor comercial de umidade, um sensor de fio revestido com rGO@Cu ₂ O sem otimização e um sensor de fio revestido com rGO@Cu ₂ O otimizado.....	122
Figura 83 –	Curva de resposta ao gás H ₂ S para diferentes sensores: sensor comercial de H ₂ S, um sensor de fio revestido com rGO@Cu ₂ O, sensor de fio revestido com rGO e um sensor comercial de umidade.....	124
Figura 84 –	Resposta elétrica normalizada do fio revestido com rGO@Cu ₂ O a variação da concentração de gás H ₂ S.....	126
Figura 85 –	Gráfico log-log da resposta elétrica normalizada do fio revestido com rGO@Cu ₂ O a variação da concentração de gás H ₂ S.....	127
Figura 86 –	Curva ajustada da resposta elétrica normalizada do Fio de rGO@Cu ₂ O a variação da concentração de gás H ₂ S.....	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 –	Resumo dos materiais sensíveis a gás que são usados na matriz de sensores.....	30
Quadro 2 –	Comportamento de resposta de detecção de materiais tipo-n e tipo-p para redução e oxidação de gases.....	35
Quadro 3 –	As vantagens e limitações dos métodos mais comuns de síntese de grafeno.....	50
Quadro 4 –	Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas.....	66
Quadro 5 –	Soluções salinas e umidade relativa esperada a 24°C.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Relação de peso EDS do nanocompósito rGo@Cu ₂ O usando três espectros focados em três áreas distintas.....	110
Tabela 2 –	Valores das medias e desvio padrão da sensibilidade dos fios recobertos com rGO@Cu ₂ O para umidades relativas de 33%, 51%, 75% e 90% considerando a humidade de referência de 11%.....	118
Tabela 3 –	Coeficientes da curva ajustada para 10 amostras distintas de fios revestidos com rGO@Cu ₂ O submetidos ao teste de detecção de gás H ₂ S.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D	Dimensão zero
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AOG	Albúmina de ovo de galinha
BSA	em inglês – <i>Bovine Serum Albumin</i>
CdO	Óxido de cádmio
CeO ₂	Óxido de cério (IV)
CFC	Cúbico de face centrada
CH ₄	Gás metano
CNT	em inglês – <i>Carbon Nanotube</i>
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CoO	Óxido de cobalto (II)
Cu ₂ O	Óxido de cobre (I)
CVD	em inglês – <i>Chemical Vapour Deposition</i>
DI	Deionizada
EDS	em inglês – <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
FeS	Sulfeto de ferro (II)
Ga ₂ O ₃	Óxido de gálio (III)
GE	Grafite esfoliado
GI	Grafite Intercalado
GN	Gás Natural
GO	Óxido de grafeno
GX	Grafite Expandido
GX@Cu ₂ O	Compósito de grafite expandido e oxido cuproso
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
HOMO	em inglês - <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>

In ₂ O ₃	Óxido de Índio (III)
LUMO	em inglês - <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de magnésio
MOS	em inglês – <i>Metal Oxide Semiconductors</i>
MWCNT	em inglês – <i>Multiple Wall Carbon Nanotube</i>
N ₂	Gás nitrogénio
NH ₄	Cátion amônio
NiO	Óxido de níquel (II)
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogénio
O ₂	Gás oxigênio
O ₃	Gás ozônio
OM	Óxido Metálico
Ppm	Partes por milhão
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO@Cu ₂ O	Nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e óxido cuproso
rGO@OM	Nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e óxido metálico
rGO@SnO ₂	Nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e óxido de estanho
rGO@ZnO	Nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e óxido de zinco
RH	em inglês – <i>Relative Humidity</i>
SnO ₂	Dióxido de estanho
SO ₂	Dióxido de enxofre
SOM	Semicondutores de óxido metálico
SWCNT	em inglês – <i>Single Wall Carbon Nanotube</i>
TEX	Unidade de densidade linear para fios têxteis em gramas (g) por 1.000 metros (m)
TiO ₂	Dióxido de titânio
WO ₃	Trióxido de tungstênio
ZnO	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Velocidade da luz no vácuo	299792458 m/s
C_s	Concentração de gás no ar	-
E_g	Energia da largura de banda proibida (<i>'band-gap'</i>)	eV
eV	Elétron-volt	1eV = $1,6 \times 10^{-19}$ J
ν	Frequência	s ⁻¹
h	Constante de Planck	6.62607×10^{-34} J.s
R_a	Resistência do sensor na linha de base	Ω
R_g	Resistência do sensor em contato com o gás alvo	Ω
R_s	Resistência elétrica do sensor	Ω
$S\%$	Sensibilidade do Sensor	%
w_c	Peso do fio de algodão não revestido	mg
w_f	Peso do fio de algodão revestido	mg
α	Absorbância	-
λ	Comprimento de onda da radiação	nm
ρ	Resistência específica	$\Omega.cm$
d	Densidade volumétrica	g/cm ³
R_m	Resistência específica de massa	$\Omega.g/cm^2$
T	Densidade linear	g/cm ²

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	SENSORES DE GÁS.....	21
2.1.1	Classificação dos sensores de gás.....	23
2.1.2	Sensores de gás flexíveis.....	27
2.1.3	Propriedades do sensoriamento de gases.....	28
2.1.4	Materiais Sensíveis a Gás.....	29
2.1.5	Sensores de gases de estado sólido.....	30
2.1.6	Sensor de oxido metálico.....	32
2.1.6.1	Parâmetros básicos de funcionamento.....	34
2.2	CONTAMINANTES DO GÁS NATURAL E SEUS MECANISMOS DE CORROSÃO.....	37
2.2.1	Vapor de água.....	38
2.2.2	Sulfeto de hidrogênio e enxofre.....	38
2.3	CARBONO E SEUS ALÓTROPOS.....	39
2.3.1	Diamante.....	41
2.3.2	Fulereno.....	42
2.3.3	Nanotubo de Carbono.....	43
2.3.4	Grafite.....	44
2.4	GRAFENO E SEUS DERIVADOS.....	45
2.4.1	Breve histórico do grafeno.....	46
2.4.2	Técnicas de obtenção do grafeno.....	47
2.4.3	Obtenção de derivados de grafeno.....	50
2.4.4	Sensores de gás baseados em grafeno.....	54
2.5	NANOESTRUTURAS HIERÁRQUICAS.....	56
2.5.1	Nanocompósitos hierárquicos de grafeno.....	58
2.5.2	Nanoestruturas de óxidos metálicos semicondutores.....	59
2.5.2.1	Dióxido de estanho.....	60

2.5.2.2	Óxido de zinco.....	60
2.5.2.3	Óxido de cobre.....	61
2.5.3	Sensores nanoestruturados de grafeno e óxidos metálicos...	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1	MATERIAIS.....	65
3.2	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	66
3.3	REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	68
3.4	PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS METÁLICOS.....	68
3.4.1	Nanocompósitos de rGO@SnO₂.....	69
3.4.2	Síntese dos nanocompósitos de rGO@ZnO e rGO@Cu₂O.....	70
3.5	PREPARAÇÃO DO ALBÚMEN DE OVO DE GALINHA.....	72
3.6	PREPARAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO DECORADO COM NANOCOMPÓSITO.....	73
3.7	PREPARAÇÃO DE FIO DE ALGODÃO COM GRAFITE EXPANDIDO E ÓXIDO METÁLICO.....	75
3.8	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	75
3.8.1	Análise de Difração de Raios X (DRX).....	75
3.8.2	Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	76
3.8.3	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.8.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	76
3.9	TESTE DE CONDUTIVIDADE DO NANOCOMPÓSITO.....	77
3.10	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE AMOSTRAS DE FIOS.....	77
3.11	TESTES CÍCLICO DE FLEXÃO.....	78
3.12	TESTE DE RESISTÊNCIA À ÁGUA.....	79
3.13	ANÁLISE DE DETECÇÃO DE UMIDADE RELATIVA.....	80
3.13.1	Determinação da curva I-V característica por umidade relativa.....	81
3.13.2	Teste calibração: Resistência versus Umidade Relativa.....	81
3.13.3	Teste de detecção de umidade relativa.....	83
3.14	TESTE DE DETECÇÃO DE GÁS.....	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86

4.1	ANÁLISE DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	86
4.2	ANÁLISE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	88
4.3	CONDUTIVIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS.....	90
4.4	RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE AMOSTRAS DE FIOS.....	91
4.5	TESTE DA INFLUÊNCIA DA ESCALA NANOMÉTRICA.....	96
4.6	TESTES DE FLEXÃO.....	97
4.7	TESTE DE RESISTÊNCIA À ÁGUA.....	99
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	100
4.8.1	Microscopia eletrônica de varredura do GI.....	100
4.8.2	Microscopia eletrônica de varredura do GX.....	101
4.8.3	Microscopia eletrônica de varredura do GO.....	102
4.8.4	Microscopia eletrônica de varredura do rGO.....	102
4.8.5	Microscopia eletrônica de varredura do fio de algodão com rGO.....	103
4.8.6	Microscopia eletrônica de varredura do rGO@Cu₂O.....	104
4.8.7	Microscopia eletrônica de varredura do fio de algodão com rGO@Cu₂O.....	106
4.9	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	107
4.10	RESISTÊNCIA ELÉTRICA E UMIDADE RELATIVA.....	111
4.10.1	Curva I-V característica por umidade relativa (RH).....	111
4.10.2	Correlação entre Resistência e RH.....	113
4.10.3	Curva cinética de detecção.....	115
4.10.4	Teste de repetibilidade a variação da umidade.....	116
4.10.5	Curva de calibração da resistência versus umidade.....	117
4.10.6	Otimização da resposta na detecção de umidade.....	120
4.10.7	Testes de resposta a umidade.....	121
4.11	TESTE DE DETECÇÃO DE GÁS H ₂ S.....	123
4.11.1	Curva de calibração da sensibilidade versus concentração H₂S.....	125
5	CONCLUSÕES.....	129
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	131

6.1	PUBLICAÇÕES GERADAS DESTE TRABALHO.....	132
	REFERÊNCIAS.....	133
	APÊNDICE A – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O TESTE DE FLEXÃO DAS AMOSTRAS DE FIOS REVESTIDOS.....	146
	APÊNDICE B – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA EXTRAÇÃO DA CURVA I-V CARACTERÍSTICA.....	147
	APÊNDICE C – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O TESTE DE VARIAÇÕES DE UMIDADE EM REPETIÇÕES CÍCLICAS.....	148
	APÊNDICE D – DADOS COLETADOS DAS RESISTÊNCIAS DOS FIOS REVESTIDOS COM NANOCOMPÓSITO DE CU₂O@RGO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO.....	149
	APÊNDICE E – DADOS COLETADOS DAS RESISTÊNCIAS DOS FIOS REVESTIDOS COM RGO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO.....	150
	ANEXO A – COMPORTAMENTO DE DETECÇÃO DE DIFERENTES ÓXIDOS METÁLICOS PARA VÁRIAS ESPÉCIES DE GÁS.....	151

1 INTRODUÇÃO

Unidades de extração e processamento de combustíveis fósseis representam uma indústria de alto risco, devido à presença de meios inflamáveis, explosivos e tóxicos para a saúde humana e ao meio ambiente. A corrosão é um problema comum nesses equipamentos e pode levar a acidentes graves. O gás natural e o gás de hulha são misturas gasosas que contêm hidrocarbonetos, nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), sulfeto de hidrogênio (H_2S), vapor de água (H_2O) e traços de mercúrio, ácidos orgânicos e gases nobres. A corrosão interna nessas indústrias é geralmente causada por água e H_2S e pode ser agravada pela atividade microbológica (PEREZ, 2013; POPOOLA *et al.*, 2013).

O H_2S , conhecido como gás sulfídrico, é altamente tóxico, corrosivo e inflamável. É produzido pela decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio, como em esgotos e pântanos, além de ocorrer em gases vulcânicos, gás natural e tipos de petróleo que contêm enxofre (ALI *et al.*, 2019; MALEK ALAIE *et al.*, 2015).

A maioria dos sensores comerciais de gás/vapor é baseada em semicondutores de óxido metálico, que sofrem alteração na sua condutividade quando expostos a gases ou vapores. No entanto, esses sensores apresentam limitações, como alto custo, baixa sensibilidade em concentrações baixas, baixa seletividade, vida útil limitada, pouca repetibilidade, dificuldade de miniaturização e alto consumo de energia (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015).

Como complemento a esses sensores, foram desenvolvidos sensores de gás/vapor baseados em grafeno e seus derivados, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Estes materiais apresentam comportamento promissor devido às suas características elétricas, térmicas e ópticas combinadas com alta área de superfície, sensibilidade, resposta e recuperação rápidas, seletividade, repetibilidade, estabilidade e baixo custo (SCHEDIN *et al.*, 2007). Em vez de substituir os óxidos metálicos, esses sensores à base de grafeno e seus derivados podem complementar os sistemas existentes, proporcionando uma abordagem mais eficaz e versátil na detecção de gases e vapores.

Neste estudo, propomos fabricar um sensor eletrônico têxtil flexível altamente sensível, seletivo e de baixo custo, com resposta rápida à temperatura ambiente para detecção de H_2S e vapor de H_2O . Isso será alcançado através do depósito de nanocompósitos de óxido grafeno reduzido e óxidos metálicos de cobre (Cu_2O), estanho (SnO_2) ou zinco (ZnO) em fios ou tecidos diversos. Esses sensores flexíveis podem ser aplicados em dispositivos portáteis e eletrônicos vestíveis, adaptando-se a diferentes superfícies, inclusive roupas. Conectados a pequenos sistemas elétricos, esses sensores flexíveis podem ser utilizados como detectores de H_2S e umidade, apresentando alta capacidade de estiramento, flexibilidade, durabilidade, leveza e baixo custo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura abordará a significativa evolução dos sensores de gás, desde os modelos iniciais até os sensores baseados em grafeno e semicondutores de óxidos metálicos, explorando seu papel crucial no avanço das tecnologias de detecção. A importância desse estudo reside na crescente demanda por dispositivos altamente sensíveis e seletivos na detecção de gases, uma necessidade crítica em áreas como segurança, saúde e preservação ambiental. Compreender as propriedades únicas do grafeno e seus derivados, assim como dos semicondutores de óxidos metálicos, e as interações sinérgicas quando combinados, revela um potencial promissor na criação de sensores mais eficazes e versáteis, capazes de operar em temperatura ambiente e com maior eficiência energética. Esta revisão destaca não apenas a relevância atual desses materiais, mas também seu impacto futuro na inovação tecnológica para um mundo mais seguro e sustentável.

2.1 SENSORES DE GÁS

Diferentes substâncias químicas existem em estados gasosos como parte da atmosfera circundante, algumas delas são essenciais para a vida e outras são potenciais riscos para a saúde em certas concentrações. Portanto, é importante ter uma ferramenta para medir com precisão diferentes concentrações de gases para diversas aplicações. Esta ação é realizada por sensores de gás (ZONTA *et al.*, 2023).

A primeira tentativa registrada de detectar gases perigosos foi realizada na mineração. O metano, monóxido de carbono e o dióxido de carbono, são gases incolores e inodoros, produzidos naturalmente durante a conversão de material orgânico em carvão e são uma ameaça potencial à saúde em altas concentrações. Após muitos desastres com mortes em massa ocorrendo em minas, no final da década de 1890, John Scott Haldane introduziu o uso de canários ou outros pequenos animais para os mineiros detectarem níveis perigosos de monóxido de carbono no subsolo (GOODMAN, 2007). Assim, os mineiros do século 19 usavam um canário como um “sensor de gás” para se proteger dos efeitos mortais do

monóxido de carbono e outros gases tóxicos nas minas. O método de detecção era simples, os canários eram trazidos para dentro das minas e se a concentração de metano no local de trabalho atingisse níveis perigosos, a ave apresentaria os efeitos colaterais dos gases tóxicos antes que se tornassem prejudiciais aos trabalhadores (TODD, 2009).

O primeiro detector de gás na era industrial foi a lâmpada de Davy, inventada pelo químico inglês Sir Humphry Davy em 1815 para detectar a presença de gás metano em minas subterrâneas de carvão. Davy em seus experimentos, descobriu que a chama não se propaga através de pequenos orifícios. Com essa descoberta, Humphry Davy construiu uma estrutura de ferro, na qual a vela era envolvida em um pedaço de tela metálica com pequenos furos. Os orifícios deixam passar a luz, mas o metal da malha absorve o calor. O uso da lâmpada é seguro porque a tela atua como um supressor de chamas; o ar (e qualquer gás presente) pode passar pela malha metálica livre o suficiente para suportar a combustão, mas os orifícios são muito finos para permitir que uma chama se propague através deles e inflame qualquer gás fora da malha (DAVY, 1816). A partir de 1923, quando o primeiro sensor de gás disponível comercialmente com base em um fio de platina foi introduzido, tornou-se possível detectar gases mais precisamente e sem danos à vida. Foi Naoyoshi Taguchi quem patenteou o primeiro sensor de gás de óxido metálico que mais tarde se tornou o sensor de gás mais comumente usados. Sua investigação foi desencadeada por uma explosão de gás propano no Lago Yamanaka (Japão), e o primeiro sensor de gás Taguchi foi feito de um filme de dióxido de estanho (SnO_2) (DEMON *et al.*, 2020).

A demanda por sensores de gás cresce cada vez mais devido à ampla gama de aplicações nas atividades feitas pelo homem, como indústria petroquímica, transporte e agricultura auxiliada por pesticidas e muitas outras que podem liberar substâncias tóxicas na forma de sólido, líquido e vapor, afetando assim o meio ambiente e a saúde humana de diferentes maneiras, dependendo de sua natureza, concentração e duração de exposição. Como resultado, estes dispositivos têm atraído interesse de pesquisadores no sentido de desenvolver novos materiais e tecnologias de detecção (ERANNA, 2016).

De forma geral, os sensores são dispositivos que detectam ou medem uma propriedade física e registram, indicam ou respondem de outra forma a ela. Um sensor de gás é um tipo especial de sensor químico. Um sensor químico é um

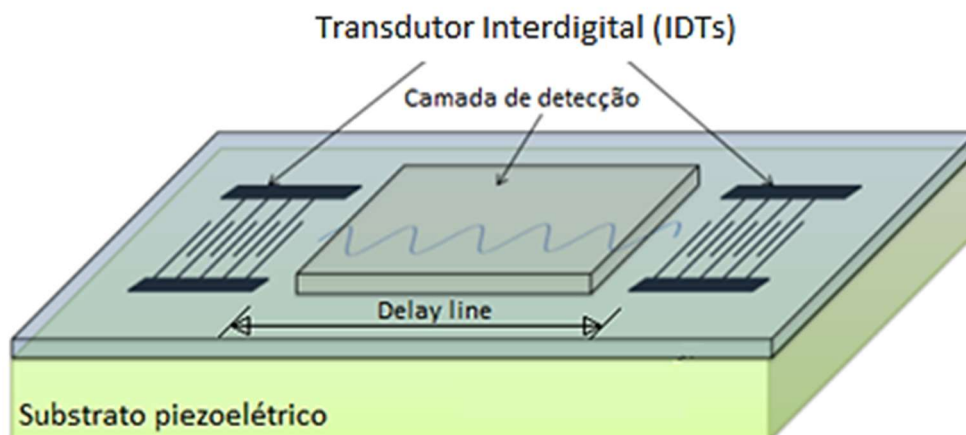
dispositivo que transforma informações químicas, que variam desde a concentração de um componente específico da amostra até a análise da composição total, em um sinal analiticamente útil. Eles são compostos por duas unidades básicas: um receptor e um transdutor. O receptor é a parte onde ocorrem as interações químicas ou físicas com as moléculas de gás/analito e o transdutor é responsável por transformar essas interações em um sinal analítico útil (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991).

2.1.1 Classificação dos sensores de gás

Muitos métodos diferentes baseados em materiais diferentes e operando em princípios diversos foram desenvolvidos para detecção ao longo dos anos e podem ser usados em áreas de detecção muito específicas. Contudo, cinco principais métodos de detecção de gases são predominantes e podem ser classificados de acordo com o princípio de operação do transdutor em: sensível à massa, óptico, magnético, calorimétricos e eletroquímico (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991).

Sensores sensíveis à massa são capazes de detectar mudanças na massa de uma superfície quando interagem com gases. Eles transformam essa alteração de massa, que resulta no acúmulo de um analito em uma superfície especialmente modificada, em uma variação de uma propriedade do material de suporte. Dois tipos principais estão incluídos neste grupo: dispositivos piezoelétricos e dispositivos de ondas acústicas de superfície. O princípio básico desses dispositivos é que a frequência de sua operação muda com a exposição às moléculas de gás/vapor. A mudança na frequência é proporcional à massa das moléculas adsorvidas. A estrutura dos sensores sensíveis a massa consiste em uma linha de retardo (*'Delay line'*), cujo caminho de propagação é revestido por uma fina película de material sensor que pode absorver as moléculas do gás de teste. A absorção de moléculas de gás/vapor causa um atraso no caminho e, portanto, na frequência de operação (GERASIMOV, 2017). A Figura 1 mostra a unidade principal da maioria dos sensores sensíveis a massa.

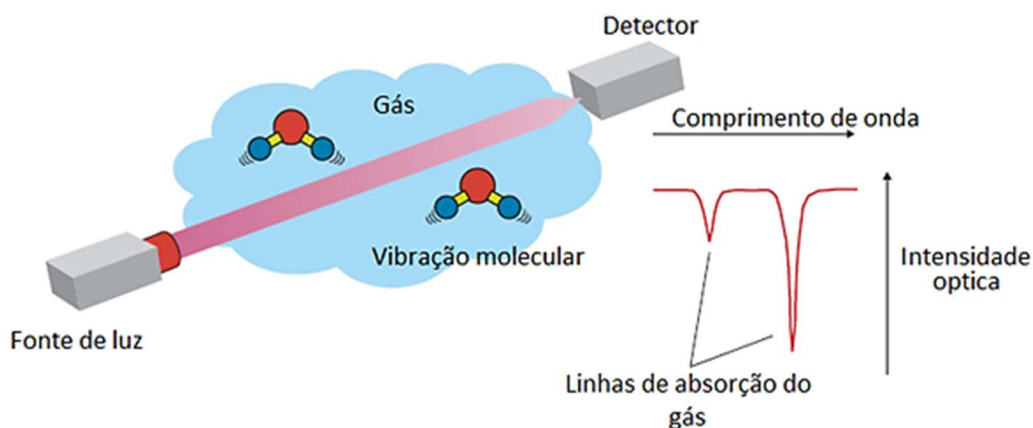
Figura 1 – O esquema geral dos sensores sensíveis a massa.



Fonte: Adaptado de (CALIENDO; HAMIDULLAH, 2019).

Sensores ópticos detectam mudanças nas propriedades da radiação resultantes da interação de ondas eletromagnéticas e o analito. As moléculas de gás absorvem a energia da luz em um determinado comprimento de onda e geram vibração molecular. Essas moléculas podem absorver muitos comprimentos de onda de luz, que são chamados de linhas de absorção porque os comprimentos de onda são muito estreitos. Quando aplicamos uma luz cujo comprimento de onda de emissão é quase o mesmo que a linha de absorção do gás a ser medido, encontramos uma queda em torno da linha de absorção na potência de luz detectada (YOSHIMURA *et al.*, 2014), como mostrado na Figura 2. As principais propriedades estudadas são absorbância, refletância, luminescência, fluorescência, índice de refração e espalhamento de luz.

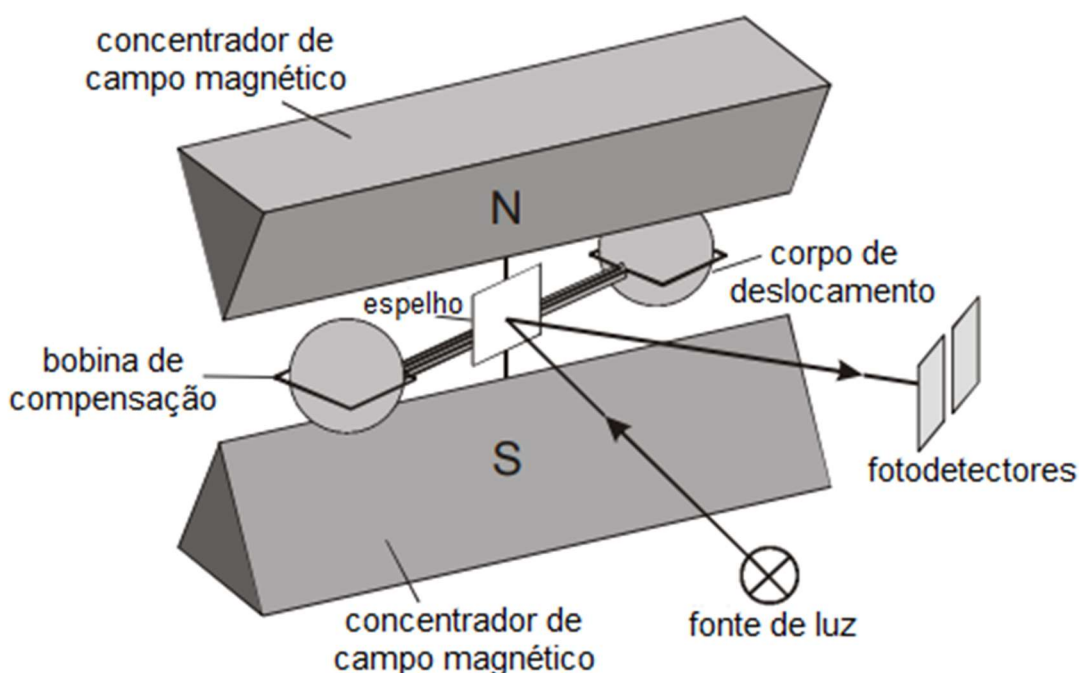
Figura 2 – Princípio da tecnologia de sensor de gás ópticos.



Fonte: Adaptado de (YOSHIMURA *et al.*, 2014).

Sensores magnéticos são baseados na mudança das propriedades paramagnéticas do gás estudado. O princípio de funcionamento do sensor magnético é a suscetibilidade paramagnética da molécula de gases paramagnéticos (como O_2 , NO e NO_2) que são atraídos por um forte campo magnético, uma propriedade física que distingue esses gases da maioria dos outros gases. Como esquematizado na Figura 3, o sensor incorpora duas esferas de vidro cheias de nitrogênio montadas em uma suspensão rotativa. Este conjunto está suspenso em um forte campo magnético. O gás paramagnético contido no gás circundante é atraído pelo campo magnético, resultando em uma força nas esferas de vidro. O torque que atua na suspensão é proporcional ao teor de gás paramagnético dos gases circundantes (KOVACICH *et al.*, 2006).

Figura 3 – Princípio da medição da concentração de gás paramagnético.

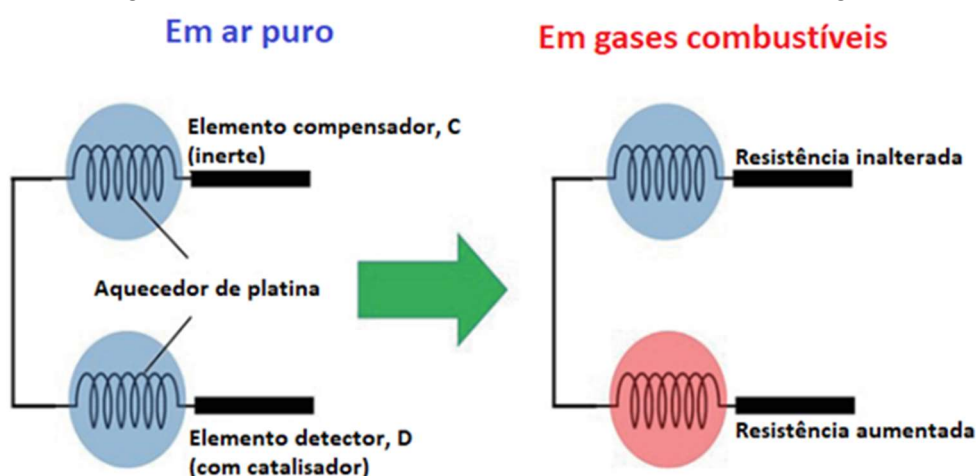


Fonte: Adaptado de (KRIPPNER *et al.*, 2007).

Dispositivos calorimétricos são baseados na calorimetria como princípio de transdução, no qual o calor de uma reação é medido na superfície do sensor. Sensores de gás catalíticos e de condutividade térmica são umas das várias configurações do sensor de gás calorimétrico (CAVICCHI, 2011). O catalítico normalmente consiste em um elemento detector (D), que contém um material catalítico sensível a gases combustíveis e um elemento compensador inerte (C),

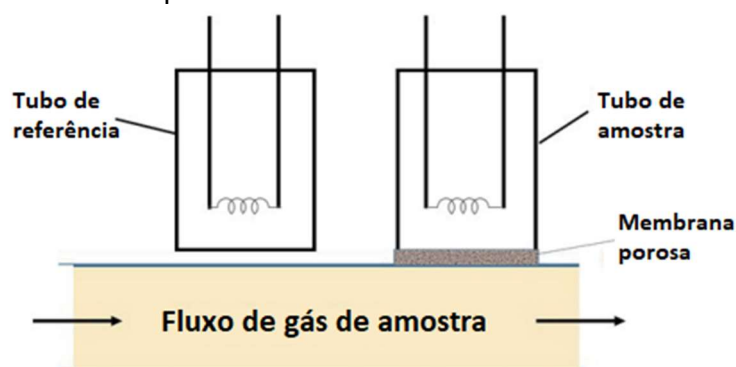
conforme mostrado na Figura 4. O sensor de gás catalítico requer ar ou gás oxigênio para funcionar corretamente (DEMON *et al.*, 2020). Por outro lado, os sensores de gás de condutividade térmica podem ser usados para detectar gases com maior condutividade térmica do que o ar, como gás hidrogênio ou gás metano. Uma amostra de gás difunde-se através de uma membrana porosa para a câmara de amostra e é examinada comparando a taxa de perda de calor (DEMON *et al.*, 2020), como esquematizado na Figura 5.

Figura 4 – Princípios básicos de sensores catalíticos de gás.



Fonte: Adaptado de (DEMON *et al.*, 2020).

Figura 5 – Princípios básicos de sensores condutividade térmica.

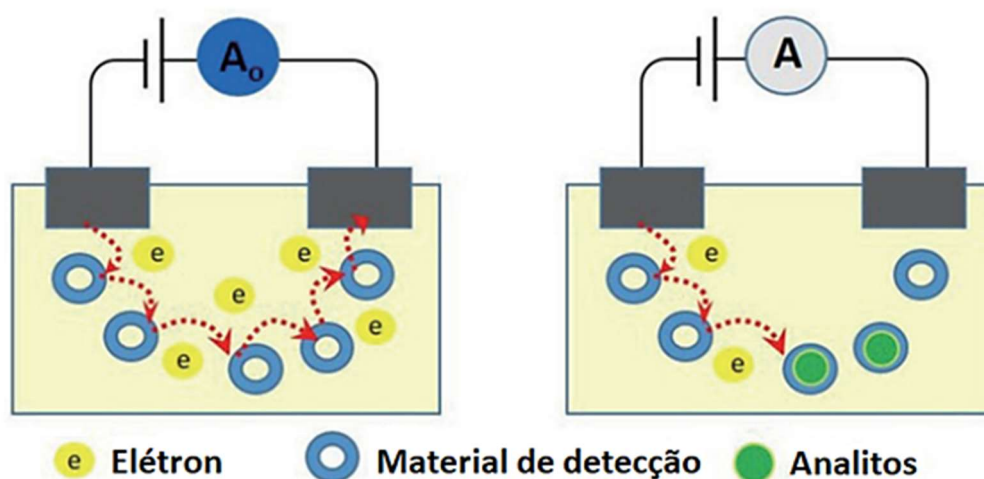


Fonte: Adaptado de (DEMON *et al.*, 2020).

Sensores eletroquímicos detectam o efeito das interações eletroquímicas entre o receptor e o analito levando a uma geração de sinal do transdutor, de acordo com o princípio de medição este sinal pode ser uma mudança na corrente elétrica, tensão ou condutividade. O princípio generalizado de detecção de um

sensor eletroquímico é mostrado na Figura 6, onde material de detecção depositado no eletrodo reage com analitos. Esse material pode ser reduzido ou oxidado, funcionando como condutor de íons e elétrons (DEMON *et al.*, 2020). Entre os sensores eletroquímicos, os sensores quimiresistivos são baseados em interações de superfície com as moléculas de gás que modificam as propriedades elétricas de outro material. Os mesmos princípios de medição dos sensores eletroquímicos são aplicados a este tipo de dispositivos (FRADEN, 2010; HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991). Este último será o tipo de sensoriamento que usaremos para detectar gases através da variação da resistência elétrica.

Figura 6 – Princípio básico do sensor eletroquímico de gás.



Fonte: Adaptado de (DEMON *et al.*, 2020).

2.1.2 Sensores de gás flexíveis

A poluição do ar ambiente é uma das maiores ameaças à saúde humana. Por essa razão, o ar interno e externo é controlado por uma série de diretrizes, leis e padrões de qualidade do ar. O cumprimento dessas leis e regulamentos exige um monitoramento constante da qualidade do ar interno e externo. Isso só pode ser alcançado usando sistemas de detecção de gás. Esses sistemas podem ser montados em ambientes internos, externos ou ser portátil. O desenvolvimento de sistemas de detecção de gás flexíveis está despertando um grande interesse entre a comunidade científica devido às suas aplicações potenciais em produtos eletrônicos portáteis e vestíveis, e em embalagens inteligentes para o

monitoramento de produtos perecíveis (ALRAMMOUZ *et al.*, 2018; YUN *et al.*, 2015).

A seleção do substrato flexível e do material de detecção são os principais desafios enfrentados ao desenvolver uma plataforma de detecção de gás flexível. Na verdade, algumas camadas de detecção podem rachar quando tensionadas ou podem se separar do substrato. Por todas essas razões, a pesquisa neste campo se concentra na otimização de sensores de gás flexíveis a fim de alcançar i) sensibilidades que são comparáveis às sensibilidades alcançadas com substratos rígidos sob baixas temperaturas de operação, ii) uma alta seletividade em relação ao analito alvo, iii) a resposta e recuperação rápidas, iv) uma boa repetibilidade e estabilidade em posições dobradas e/ou alongadas e relaxadas, e v) dispositivos com a capacidade de serem dobrados e/ou alongados várias vezes sem qualquer dano ou perda de desempenho e linearidade na resposta (ALRAMMOUZ *et al.*, 2018).

2.1.3 Propriedades do sensoramento de gases

Para caracterização do desempenho de sensores para sua posterior aplicação no sensoramento de gases, um grupo de parâmetros é utilizado e analisado. Os mais importantes estão listados abaixo (BOCHENKOV; SERGEEV, 2010):

- A *sensibilidade* é uma mudança no sinal medido por unidade de concentração de analito.
- A *seletividade* refere-se às características que determinam até que ponto um sensor pode responder seletivamente a um grupo de analitos ou mesmo especificamente a um único analito.
- *Estabilidade* é a capacidade de um sensor de fornecer resultados reproduzíveis por um determinado período de tempo.
- O *limite de detecção* é a concentração mais baixa do analito que pode ser detectada pelo sensor sob determinadas condições.
- A *faixa dinâmica* é a faixa de concentração do analito entre o limite de detecção e a concentração limite mais alta.

- *Linearidade* é o desvio relativo de um gráfico de calibração determinado experimentalmente de uma linha reta ideal.
- A *resolução* é a menor diferença de concentração que pode ser distinguida pelo sensor.
- O *tempo de resposta* é o tempo necessário para um sensor responder a uma mudança de concentração gradual de zero a um determinado valor de concentração.
- A *temperatura de trabalho* é geralmente a temperatura que corresponde à sensibilidade máxima.
- O *ciclo de vida* é o período de tempo durante o qual o sensor operará continuamente.

Todos os parâmetros são usados para caracterizar as propriedades e o desempenho dos sensores de gás de um determinado material. Um sensor ideal atingiria alta sensibilidade, faixa dinâmica, seletividade e estabilidade, baixo limite de detecção, boa linearidade, curto tempo de resposta e um longo ciclo de vida. No entanto, as investigações geralmente se concentram apenas em obter algumas dessas características, devido ao fato de que nem todas elas são necessárias para uma aplicação específica (BOCHENKOV; SERGEEV, 2010). Para este trabalho, a sensibilidade, a linearidade, a resolução e o tempo de resposta têm maior importância, visto que os gases de interesses são específicos, tóxicos em baixas concentrações e de efeito rápido no corpo humano.

2.1.4 Materiais Sensíveis a Gás

No início dos anos 1980, uma gama de sensores de gás, que eram feitas de muitos materiais com diferentes sensibilidades e seletividades, foram usadas e fabricadas. No entanto, devido às limitações de baixa precisão e fenômenos de deriva, a tecnologia de conjunto de sensores de gás não amadureceu até quase uma década. Avanços recentes em nanomateriais oferecem a oportunidade de aumentar notavelmente a resposta desses materiais, pois seu desempenho está diretamente relacionado ao volume da superfície exposta o que os diferenciam dos sensores convencionais (FENG *et al.*, 2019).

Os desafios no campo de detecção de gás, como baixa precisão e seletividade cruzada, podem ser resolvidos usando matrizes de sensores com base em diferentes tecnologias de detecção e diferentes materiais de detecção. O conceito principal é que a matriz de sensores gera diferentes respostas de sinal a diferentes gases, formando uma impressão digital de gás única. Para que a impressão digital do gás seja facilmente identificável, a escolha do material de detecção na matriz do sensor torna-se crítica. O método comumente usado é baseado no mesmo material de substrato misturado ou revestido com diferentes materiais, o que é conveniente para remover o ruído (FENG *et al.*, 2019). O Quadro 1 apresenta vários materiais sensíveis a gás, aplicações, vantagens e desvantagens.

Quadro 1 – Resumo dos materiais sensíveis a gás que são usados na matriz de sensores.

Material	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Oxido semiconductor	- Tamanho reduzido; - Baixo custo; - Tempo de resposta curto; - Vida longa; - Circuito Simples;	- Especificidade e seletividade pobres; - Alta temperatura de operação; - Afetado por umidade e envenenamento; - Não linearidade em alta temperatura; - Alto consumo de energia;	Quase todas as áreas;
Compósitos poliméricos condutores	- Sensibilidade forte; - Temperatura geral de operação; - Fortes interações biomoleculares; - Vários processos de preparação;	- Resposta longa e tempo de recuperação longo; - Baixa seletividade; - Alto custo; - Facilmente afetado pela umidade;	- Sensor biológico; - Detecção de doenças; - Teste de qualidade de alimentos; - Material de revestimento;
Nanomateriais de carbono	- Alta sensibilidade; - Forte capacidade de adsorção; - Robusto e leve; - Estável e adequado para misturar outros materiais;	- Custo alto; - Produção complicada; - Padrão não uniforme; - Mecanismo complexo;	- Monitoramento ambiental; - Detecção de doenças; - Campo militar;

Fonte: Adaptado de (FENG *et al.*, 2019).

2.1.5 Sensores de gases de estado sólido

Os sensores de estado sólido operam medindo as mudanças na propriedade física dos dispositivos em relação às reações químicas (isto é, processos de

adsorção/dessorção) na superfície de um elemento de detecção. A principal propriedade física é a mudança de condutividade do material de detecção de gás; sua mudança de condutividade pode ser transduzida como um sinal elétrico mensurável na forma de uma mudança na condutância, capacitância, função de trabalho, massa, características ópticas ou energia de reação liberada pela interação gás/sólido. A leitura dos valores medidos é realizada por meio de eletrodos, arranjos de diodo, transistores, componentes de onda de superfície, transdutores de modo de espessura ou arranjos ópticos (AZAD *et al.*, 1992; CAPONE *et al.*, 2004).

Uma característica vital dos sensores de gás de estado sólido é a interação reversível do gás com a superfície de um material de estado sólido. Essas propriedades têm gerado grande interesse industrial e científico em sensores de estado sólido devido ao seu tamanho reduzido, custo econômico, alta sensibilidade na detecção de compostos químicos, possibilidade de operação on-line em tempo real e possível produção em bancada (AZAD *et al.*, 1992).

Azad *et al.* (1992) classificou os sensores de gases de estado sólido com base nos princípios de detecção nas seguintes três categorias: (i) sensores de gás de eletrólito sólido, (ii) sensores de gás de combustão catalítica e (iii) sensores semicondutores de gás. Eletrólitos sólidos são materiais que permitem a condução de íons, mas não a condução de elétrons. Semelhante aos eletrólitos líquidos, eles suportam a função de células eletroquímicas, nas quais as reações químicas só podem prosseguir até a conclusão se caminhos separados forem fornecidos para o fluxo de íons (através do eletrólito) e elétrons (através de um condutor eletrônico) (MOSELEY, 1997). Um sensor de combustão catalítico é um dispositivo de porta única, em que o material de detecção também atua como um aquecedor, que é usado para detecção de gases combustíveis em ambientes atmosféricos, usando um catalisador como a platina para sustentar tal reação a uma temperatura razoável. Quando um gás combustível é admitido, ele reage com o catalisador e queima na bobina de platina, aquecida a cerca de 673-723 K, passando uma corrente através dela. O calor de combustão desenvolvido do gás resulta em um aumento adicional da temperatura do elemento sensor. Isso, por sua vez, aumenta sua resistência. O aumento da resistência é então correlacionado à concentração do gás inflamável (AZAD *et al.*, 1992). Os sensores semicondutores de gás são a terceira e mais amplamente estudada área de sensores de gás de estado sólido,

sendo baseada em óxidos semicondutores, atuando efetivamente como um resistor variável sensível ao gás. A adsorção de uma espécie estranha em uma superfície semicondutora fornece estados de superfície, e as propriedades elétricas dessas superfícies mudam como resultado da adsorção e/ou reação. Consequentemente, a condutância do dispositivo muda progressivamente com a mudança da composição atmosférica (AZAD *et al.*, 1992; MOSELEY, 1997).

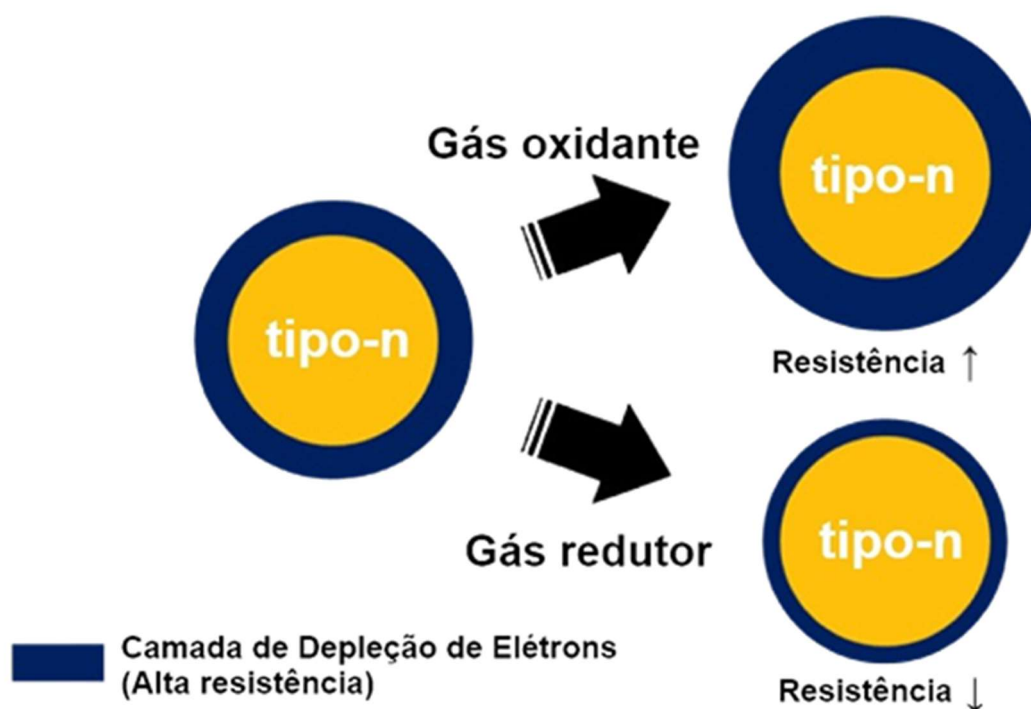
2.1.6 Sensor de óxido metálico

Os semicondutores de óxido metálico (MOS) são um dos materiais de detecção mais comuns para diferentes aplicações, devido à sua alta sensibilidade e excepcionais propriedades físicas, químicas, ópticas, elétricas, eletrônicas e magnéticas dos óxidos metálicos e sua capacidade de se comportar como semicondutor. O princípio de detecção é baseado nos estados de oxidação formados nas superfícies dos óxidos metálicos que interagem com as moléculas de gás alvo por meio de reações redox, resultando em uma variação eletrônica da superfície do óxido. Essa variação é então transduzida em um sinal elétrico mensurável (ERANNA, 2016; KANAN *et al.*, 2009). Normalmente, a maioria dos semicondutores de óxido metálico são feitos da combinação química de metais de transição/pós-transição com oxigênio. Óxidos de metais como SnO_2 , ZnO , Cu_2O , CdO , CeO_2 , In_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , MgO , Ga_2O_3 etc., foram aplicados e estudados para detecção de gases. Sua superioridade sobre outros sensores químicos é caracterizada por sua excelente sensibilidade, confiabilidade, durabilidade e tempo de recuperação de resposta (ERANNA, 2016).

Semicondutores de óxido metálico atuam como sensores quimiresistivos, onde o mecanismo de trabalho dos óxidos metálicos é a variação da condutância (ou resistência) elétrica superficial na presença de um ambiente gasoso. Esta condutividade elétrica induzida é alterada pela adsorção de espécies gasosas da atmosfera ambiente. O óxido metálico faz com que o gás se dissocie em íons carregados na superfície, o que resulta na transferência de elétrons. As características elétricas desses materiais dependem criticamente da composição química da superfície do óxido metálico, da natureza e do comportamento da função de trabalho (ERANNA, 2016).

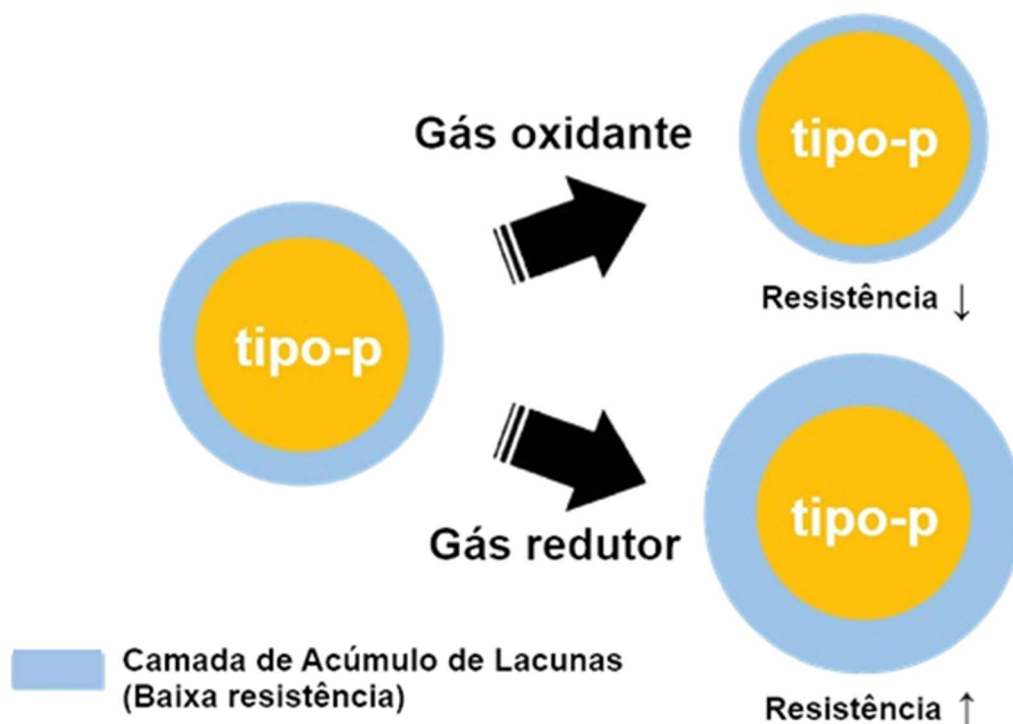
Existem dois tipos de materiais de óxidos metálicos semicondutores, com base em seu comportamento de ionossorção de oxigênio, eles são classificados como semicondutores tipo-*n* e do tipo-*p*. No material do tipo-*n* (por exemplo SnO₂, ZnO, WO₃) em uma determinada faixa de temperatura, que depende do óxido metálico específico, a adsorção de oxigênio envolve o aprisionamento de elétrons do semicondutor, construindo uma camada superficial de depleção; o resultado será uma diminuição da concentração dos portadores de carga livre (elétrons), por isso, exibe uma resistividade mais alta. Para o material do tipo-*p* (por exemplo Cu₂O, NiO, CoO), o efeito da ionossorção de oxigênio envolve o aparecimento de uma camada superficial com uma maior concentração de portadores de carga livre (lacunas) e, portanto, uma diminuição da resistividade (BARSAN *et al.*, 2010; BARSAN; KOZIEJ; WEIMAR, 2007). A Figura 7 e Figura 8 esquematizam o mecanismo de detecção de gases nos materiais de óxidos metálico semicondutores do tipo-*n* e tipo-*p*, respectivamente.

Figura 7 – Esquema mostrando os mecanismos de detecção de gás de MOS tipo-*n*.



Fonte: Adaptado de (AMIRI *et al.*, 2020).

Figura 8 – Esquema mostrando os mecanismos de detecção de gás de MOS tipo-p.

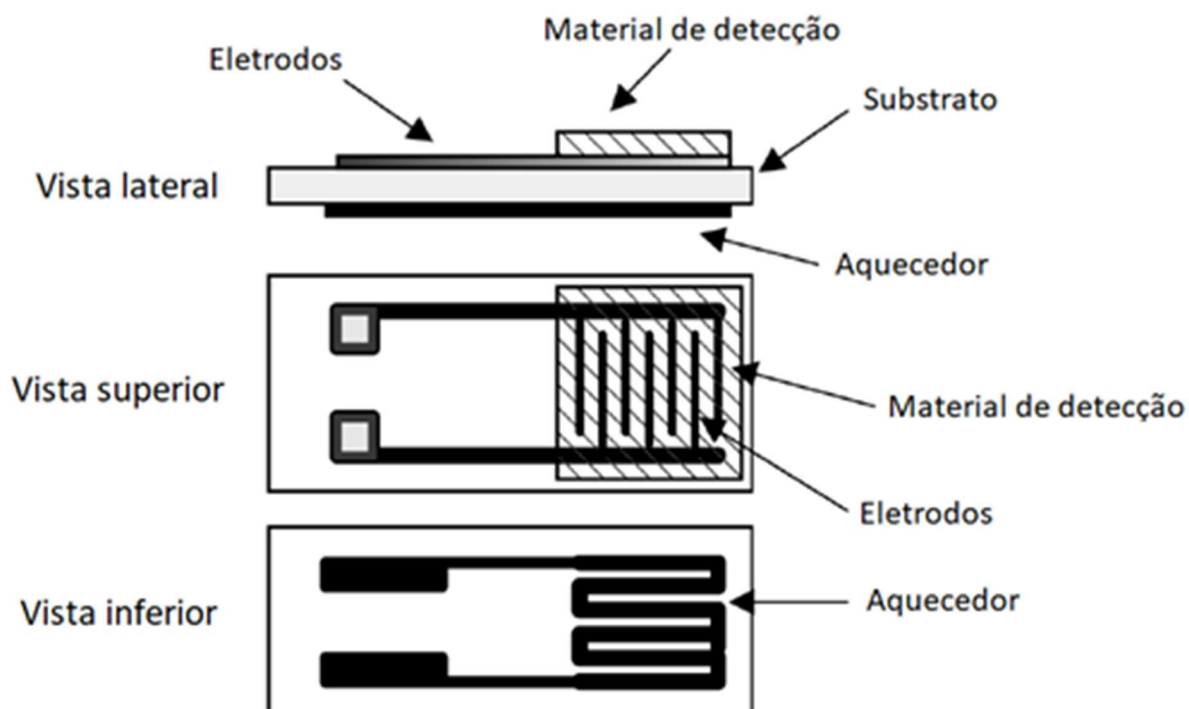


Fonte: Adaptado de (AMIRI *et al.*, 2020).

2.1.6.1 Parâmetros básicos de funcionamento

Existem três componentes principais em um sensor de óxido metálico: material de detecção, eletrodos e um aquecedor, conforme mostrado na Figura 9. Os materiais de detecção, no caso o óxido metálico, reagem com as moléculas do analito induzindo alterações químicas potenciais. Os eletrodos são conectados ao material de detecção de modo a formar um circuito fechado. Um elemento de aquecimento no substrato é utilizado para regular a temperatura do sensor, uma vez que os óxidos metálicos apresentam diferentes características de resposta frente ao gás em diferentes temperaturas (HSU *et al.*, 2007).

Figura 9 – Estrutura típica de um sensor de condutividade.



Fonte: Adaptado de (ARSHAK *et al.*, 2004).

O parâmetro básico a ser medido é a resistência elétrica do sensor, o aumento ou diminuição desta conduz a uma classificação simples como é descrito no Quadro 2: a classificação dos gases pode ser como oxidantes ou redutores e os óxidos são classificados como tipo-*p* ou tipo-*n* de acordo com o sinal de resposta (MILLER; AKBAR; MORRIS, 2014).

Quadro 2 – Comportamento de resposta de detecção de materiais tipo-*n* e tipo-*p* para redução e oxidação de gases.

Resposta do Sensor	tipo- <i>n</i>	tipo- <i>p</i>	Exemplo de Gases
Gás Redutor	Resistência Diminui	Resistência Aumenta	H ₂ , H ₂ S, CO, NH ₄ , Etanol, Acetona, CH ₄
Gás Oxidante	Resistência Aumenta	Resistência Diminui	O ₂ , O ₃ , NO _x , SO ₂
Portador de Carga Majoritário	Elétrons	Lacunas	

Fonte: Adaptado de (MILLER; AKBAR; MORRIS, 2014).

A variação da resistência tem comportamento exponencial e pode ser aproximada pela Equação 1:

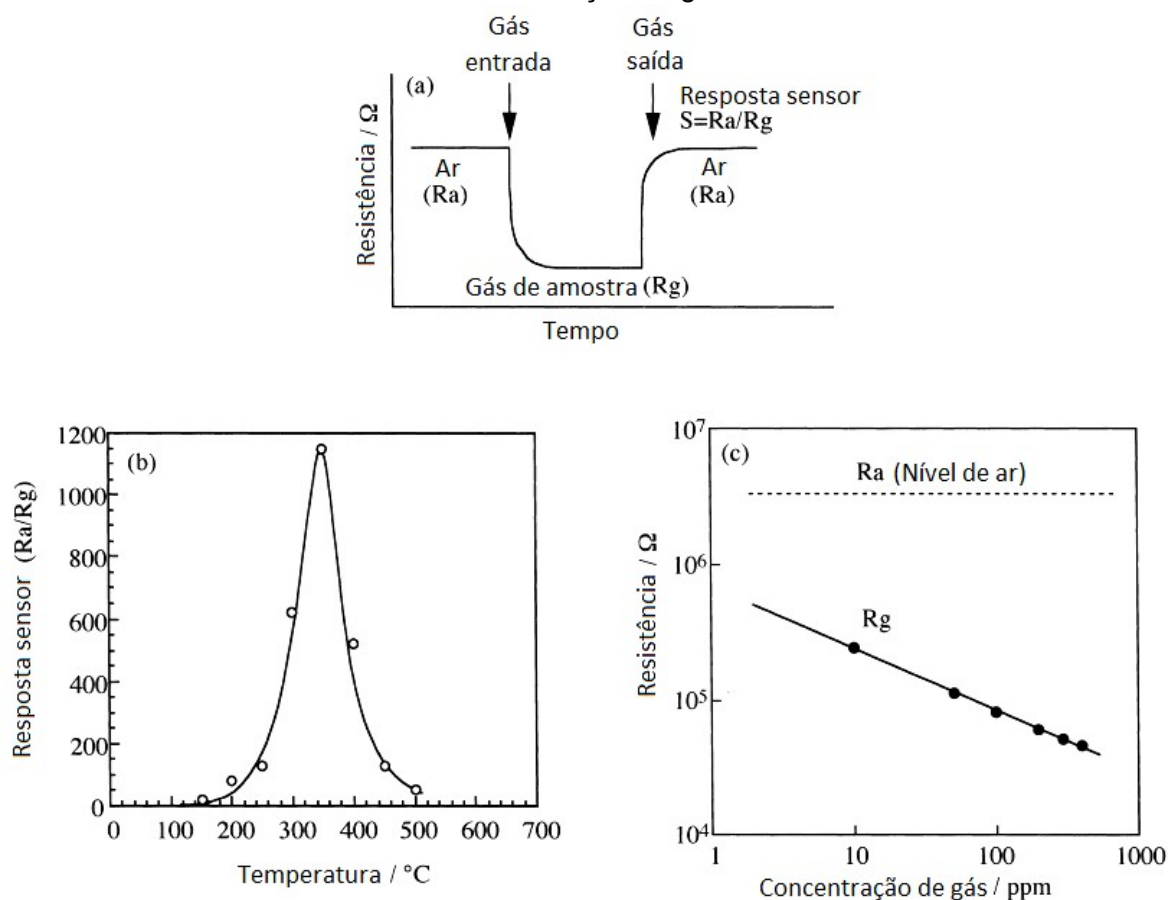
$$R_s \cong K C_s^{-\alpha} \quad (1)$$

Onde R_s é a resistência elétrica do sensor, C_s é a concentração de gás no ar e K e α são constantes, que dependem do tipo de gás e do sensor respectivamente (CLIFFORD; TUMA, 1982). A resposta dos sensores a uma certa concentração de gás alvo é medida como uma função da sua resistência elétrica de base em ar. Nesse caso, a resposta do sensor, S , é definida como $S = R_g/R_a$ para gases oxidantes (material tipo- n) e gases redutores (material tipo- p) e é definida como R_a/R_g para gases oxidantes (material tipo- p) e gases redutores (material tipo- n), em que R_g é a resistência elétrica do sensor de estado estacionário no gás alvo e R_a é a resistência elétrica de linha de base (PEVELER *et al.*, 2013). A sensibilidade percentual ($S_{\%}$) é definida como a razão da mudança da resistência do sensor no gás de teste $\Delta R = R_a - R_g$ (ERANNA, 2016):

$$S_{\%} = \frac{\Delta R}{R_a} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad (2)$$

Quando realizada a medição em fluxo, é possível obter os transientes de resposta, como os mostrados na Figura 10.a. A mudança na resistência elétrica ocorre de um nível em ar (R_a) para um nível constante (R_g) quando exposto ao gás alvo. A sensibilidade, o tempo de resposta e de recuperação são características importantes nesses transientes para os sensores de gás. A resposta do gás é altamente dependente da temperatura de operação, atingindo um máximo para um gás inflamável, conforme demonstrado na Figura 10.b. Geralmente, R_g e a concentração de gás são correlacionados linearmente em uma escala *log-log*, ilustrada na Figura 10.c. A seletividade é definida pela razão entre a resposta de um gás e a de outro gás (YAMAZOE; SAKAI; SHIMANOE, 2003).

Figura 10 – Características típicas do sensor de gás semicondutor: (a) transiente de resposta; (b) dependência da temperatura da resposta do gás; (c) dependência de R_g a concentração de gás.



Fonte: Adaptado de (YAMAZOE; SAKAI; SHIMANOE, 2003).

2.2 CONTAMINANTES DO GÁS NATURAL E SEUS MECANISMOS DE CORROSÃO

Os gases CO_2 e H_2S são chamados de gases ácidos e, em combinação com a água líquida, são as principais causas de corrosão na produção de petróleo e gás. Além disso, é prática normal reinjetar a água de produção no fundo do poço para manter a pressão e a estabilidade do reservatório, bem como realizar inundações de água (usando água do mar ou fontes de água doce) para retirar o óleo da formação (PEREZ, 2013). Nas usinas de carvão, a presença simultânea de CO , traços de CO_2 e traços de H_2O , proporcionará um ambiente suscetível à corrosão sob tensão no uso de aços de baixa liga utilizados nos equipamentos de gaseificação e transporte do gás natural a partir do carvão mineral (EIGA, 2004).

2.2.1 Vapor de água

Durante os processos de gaseificação do carvão e extração de petróleo, um volume significativo de água entra em contato com a mistura de gases contaminantes e de combustão, e o resultado disso são subprodutos de água contaminada que é transportada e processada. Esses subprodutos da água entram em contato com a tubulação de aço, o que leva à fragilização da mesma durante a exposição às condições apropriadas como temperatura, sólidos suspensos, pH, sais dissolvidos e bactérias. Os subprodutos da água consistem em água com gases dissolvidos como O₂, CO₂, CO e NH₃, que são comumente encontrados em sistemas de recirculação de água. O aço é suscetível à corrosão sob tensão em ambientes que CO/CO₂/H₂O estão presentes juntos (AL-JANABI, 2020; MERWE, 2012).

A corrosão sob tensão neste sistema é provavelmente devido à interrupção da inibição da corrosão do ferro no sistema H₂O-CO₂ pela adsorção dependente do tempo de CO que forma uma camada passiva impedindo a corrosão. A ruptura dessa camada passiva, então, cria a região ativa altamente localizada necessária para o desenvolvimento de uma corrosão sob tensão e consequentemente uma rachadura aguda (KOWAKA, 1990).

2.2.2 Sulfeto de hidrogênio e enxofre

H₂S é um gás ácido fraco, facilmente solúvel em água e é uma fonte de íons hidrogênio. Essas propriedades do H₂S favorecem a oxidação do ferro. Um dos produtos das reações de corrosão do H₂S é a formação de sulfeto de ferro, que promove a entrada de hidrogênio atômico no aço ao desacelerar a reação de recombinação de acordo com a seguinte série de reações (AL-JANABI, 2020):





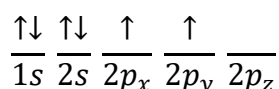
Os produtos da corrosão são sulfeto de ferro e hidrogênio. O hidrogênio produzido na reação pode levar à fragilização por hidrogênio. Os produtos de corrosão, como o sulfeto de ferro, têm baixa solubilidade em água e, portanto, precipitam-se rapidamente na superfície do aço, formando um filme. Esse filme de sulfeto de ferro pode ser protetor ou não protetor. Em temperaturas mais baixas, o sulfeto de ferro forma uma incrustação que pode agir como uma barreira, retardando a corrosão. A ausência de sais de cloreto é fundamental para essa condição protetora, assim como a ausência de oxigênio. Entretanto, em temperaturas mais altas, a corrosão galvânica se inicia. O cloreto forma uma camada de cloreto de ferro, ácida, que impede a formação direta de uma camada de FeS sobre o aço corroído, permitindo a continuidade da reação anódica. Um dos problemas associados ao sulfeto de hidrogênio é sua capacidade corrosiva em metais como ferro, aço, cobre e latão (BAI, Y.; BAI, Q., 2019).

2.3 CARBONO E SEUS ALÓTROPOS

A palavra carbono é derivada do latim “carbo”, que para os antigos romanos significava carvão (ou brasa) (PIERSON, 1994). O carbono é um dos elementos mais versáteis presentes na tabela periódica, devido à variedade de ligações químicas existentes entre os átomos de carbono, permitindo a formação de diferentes configurações estruturais, possibilitando que o elemento carbono forme diversos alótropos. Os alótropos de carbono têm nomes diferentes para cada estrutura: grafite, diamante, grafeno, fulereno e outros.

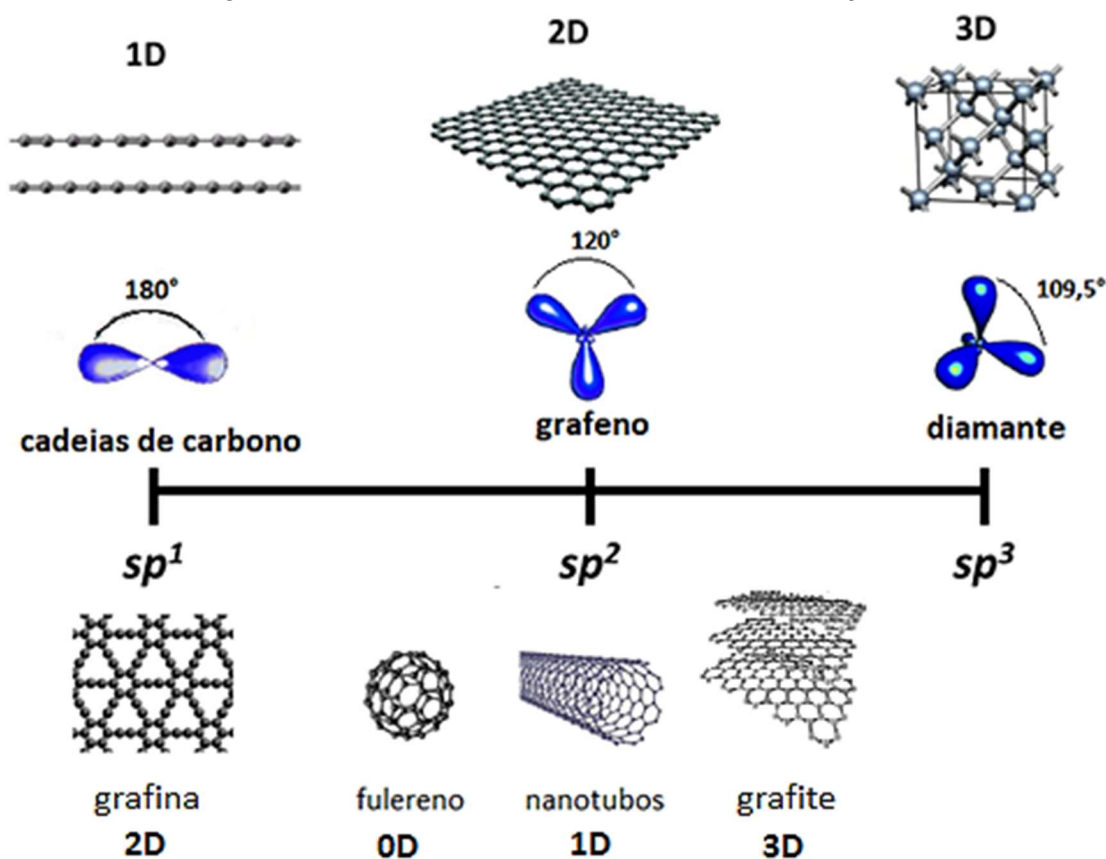
As diferentes propriedades físicas e químicas entre as formas alotrópicas do carbono podem ser explicadas pelo tipo de ligação existente entre os átomos da rede. O carbono tem seis elétrons distribuídos entre os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$; fato

este que possibilita a realização de quatro ligações com seus vizinhos, nas quais é mais favorável a participação dos orbitais $2s$ e $2p$. No plano tridimensional o orbital $2p$ tem capacidade para acomodar seis elétrons: dois no eixo dos x , dois no eixo dos y e dois no eixo dos z . Os dois últimos elétrons do carbono são colocados nos orbitais $2p_x$ e no $2p_y$. O orbital $2p_z$ fica vazio conforme mostrado abaixo (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019; PIERSON, 1994):



O carbono naturalmente pode redistribuir seus elétrons em cada orbital e formar os chamados orbitais híbridos, sendo a principal propriedade que faz com que forme alótropos. Existem três principais tipos de hibridização para ligações carbono-carbono que podem ser classificados de acordo com o caráter da ligação química relacionada com a hibridização (sp , sp^2 , sp^3): O carbono pode ter uma hibridização sp quando há ligações entre um orbital tipo s com um orbital tipo p . Isso significa que pode ocorrer em duas situações: quando ele realiza duas ligações duplas ou quando ele realiza uma ligação simples e uma tripla, apresentando um arranjo linear dos átomos com um ângulo de ligação de 180° ; um átomo de carbono é hibridizado com sp^2 quando a ligação ocorre entre o orbital s com dois orbitais p , ligando-se por duas ligações simples e uma ligação dupla entre três átomos, formando orbitais híbridos em um arranjo triangular com ângulos de 120° entre as ligações; quando o átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos, a hibridização é do tipo sp^3 , sendo as interações entre um orbital tipo s e três orbitais tipo p com um ângulo de $109,5^\circ$ entre as ligações, distribuídas tridimensionalmente (PIERSON, 1994). Na Figura 11 são mostradas hibridizações de carbono e as formas alotrópicas correspondentes.

Figura 11 – Alótropos do carbono e suas hibridizações.

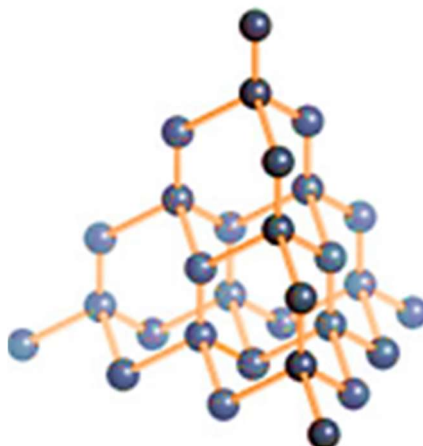


Fonte: Adaptado de (BANHART, 2020).

2.3.1 Diamante

O diamante é o alótropo mais conhecido do carbono, no qual os átomos de carbono estão dispostos em uma rede tridimensional, representando uma variação da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e os orbitais de hibridação envolvidos nas ligações são do tipo sp^3 . A forte ligação covalente entre os átomos de carbono e a formação de uma rede tridimensional inflexível são responsáveis pela sua dureza, estabilidade química e alta condutividade térmica (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019). Por ser um material de alta estabilidade química e de difícil condutibilidade elétrica tendo largura de banda proibida (*'bandgap'*) normalmente de 5,5 eV (BELENKOV; GRESHNYAKOV, 2014), o diamante não é um material interessante para aplicação em sensoriamento de gases. A Figura 12 mostra a configuração do arranjo tridimensional dos átomos de carbono no diamante.

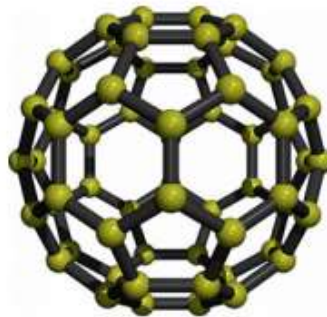
Figura 12 – Estrutura atômica do diamante.



Fonte: Adaptado de (BELENKOV; GRESHNYAKOV, 2014).

2.3.2 Fulereno

Os fulerenos são esferas de carbono, quase perfeitas, possuindo geometria de alta simetria e propriedades excepcionais. Foram descobertos acidentalmente por Harold Kroto, Richard E. Smalley e Robert F. Curl em 1985, durante os experimentos para compreender os mecanismos pelos quais as moléculas de cadeia longa de carbono são formadas no espaço interestelar (DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, 1996; KROTO *et al.*, 1985). O termo “fulereno” se origina do arquiteto americano Buckminster Fuller, que utilizou tais estruturas na construção de cúpulas de edifícios. Por esse motivo, a molécula C_{60} é frequentemente chamada de “*Buckminsterfullerene*”. A estrutura de um buckminsterfullereno C_{60} é um icosaedro truncado feito de 20 hexágonos e 12 pentágonos, com um átomo de carbono nos vértices de cada polígono e uma ligação ao longo de cada borda do polígono, como mostrado esquematicamente na Figura 13, que pode ser sintetizado por descarga de arco usando eletrodos de grafite em uma atmosfera de gás nobre ou irradiando superfície de grafite com laser (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019). O fullereno é um dos alótropos do carbono promissor para uso em sensoriamento de gases (BEZZON *et al.*, 2019), contudo, seu custo dificulta a utilização prática.

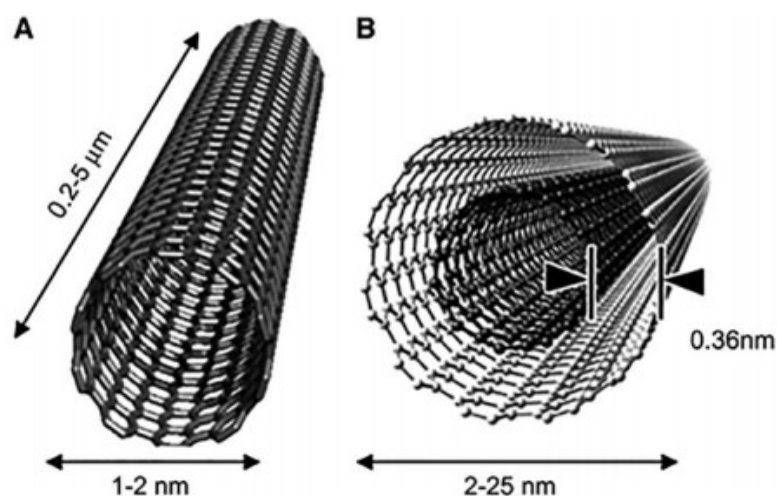
Figura 13 – Estrutura do C₆₀

Fonte: Adaptado de (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019).

2.3.3 Nanotubo de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNT – *Carbon Nanotube*) são formados por um longo cilindro feito de uma rede hexagonal de carbono, vinculado por dois pedaços de fulerenos nas extremidades (AJAYAN, 1999). Foram descobertos antes dos fulerenos, contudo, a redescoberta formal dos CNTs foi em 1991 por Iijima (IJIJIMA, 1991). Os nanotubos de carbono podem ser divididos principalmente em duas classes: os que são formados apenas por uma camada de grafeno, chamados de nanotubos de parede única (SWCNT - *Single Wall Carbon Nanotube*), e aqueles formados por paredes múltiplas de grafeno (MWCNT - *Multiple Wall Carbon Nanotube*), como mostrado esquematicamente na Figura 14. Existem dois métodos principais ou grupos de processos de síntese de CNT: sublimação de grafite com subsequente dessublimação e decomposição de compostos contendo carbono. O primeiro grupo de processos está associado a altas temperaturas, que podem ser obtidas em arcos elétricos, pelo processo de ablação a laser, pela radiação solar focalizada ou pelo aquecimento resistivo do grafite. O segundo grupo de métodos tem suas próprias variações: pirólise de gases (deposição de vapor químico), sólidos (por exemplo, pirólise de polímeros), soluções aquosas (síntese hidrotérmica) ou soluções orgânicas (tolueno supercrítico) (VARADAN et al., 2010). Assim como o fulereno, o nanotubo de carbono também é um alótropo do carbono com excelentes propriedades de sensoriamento de gases (BEZZON et al., 2019), entretanto, estudos têm mostrado a ocorrência de inflamação pulmonar causada pela inalação de nanotubos de carbono (DONALDSON et al., 2010), e por este motivo, o nanotubo de carbono foi descartado para o nosso trabalho.

Figura 14 – Nanotubo de carbono. A) nanotubos de parede única (SWNTs); b) nanotubos de paredes múltiplas.



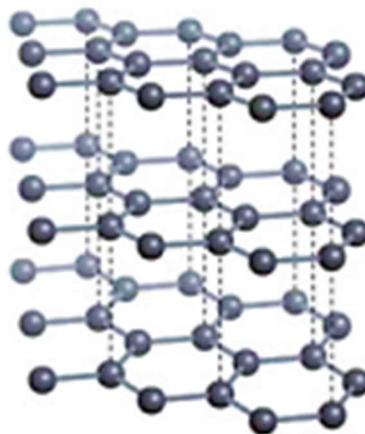
Fonte: (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019).

2.3.4 Grafite

Grafite é uma estrutura molecular gigante e um dos alótropos cristalinos de carbono, apresentando uma anisotropia única, sendo considerado um dos arranjos mais estáveis em temperatura ambiente (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019; KUBOZONO, 2019). Essa substância é constituída por folhas empilhadas, formadas por camadas monoatômicas de carbono. Cada átomo de carbono, com hibridização sp^2 , está ligado a outros três átomos, resultando em folhas bidimensionais com a aparência de uma colmeia (DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, 1996). Grafeno é o termo usado para descrever cada uma dessas folhas individuais, como esquematizado na Figura 15. A estrutura tridimensional do grafite surge do empilhamento dessas folhas por meio de atrações de van der Waals (DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, 1996). Os elétrons presentes nos orbitais π podem ser facilmente excitados para o nível superior π^* (HOMO π – LUMO π^*), conferindo ao grafite uma alta condutividade elétrica. Desse modo, os orbitais π desempenham um papel fundamental no transporte eletrônico deste alótropo de carbono (PIERSON, 1994). Como o grafite é um dos alótropos do carbono com menor proporção área

superficial disponível para interações químicas, o grafite também foi descartado para nosso trabalho.

Figura 15 – Estrutura atômica do grafite.

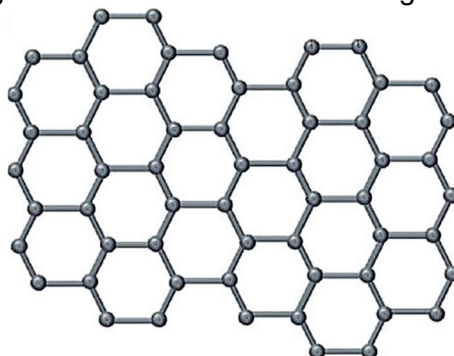


Fonte: Adaptado de (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019).

2.4 GRAFENO E SEUS DERIVADOS

O grafeno é um alótropo de carbono que representa a camada atômica plana mais fina possível, composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar em forma de favo de mel de fortes ligações C—C (KINLOCH *et al.*, 2018) como mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Estrutura atômica do grafeno.

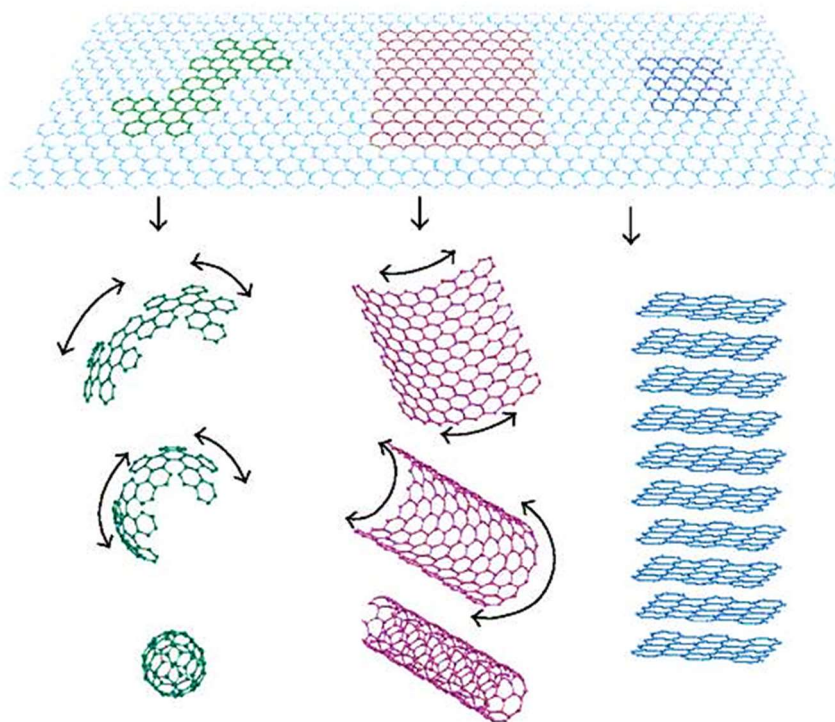


Fonte: Adaptado de (ARMANO; AGNELLO, 2019).

É considerado a base de todas as nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 , sendo ela a unidade fundamental para a formação das estruturas, podendo ser embrulhado em fulerenos (0D), enrolado em nanotubos (1D) ou

empilhado em grafite (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Na Figura 17 vemos as três formas que tem como origem a folha de grafeno.

Figura 17– Forma primária de todas as estruturas gráficas (a) Fullerenos, (b) Nanotubos, (c) Grafite.



Fonte: Adaptado de (STEFANESCU *et al.*, 2018).

2.4.1 Breve histórico do grafeno

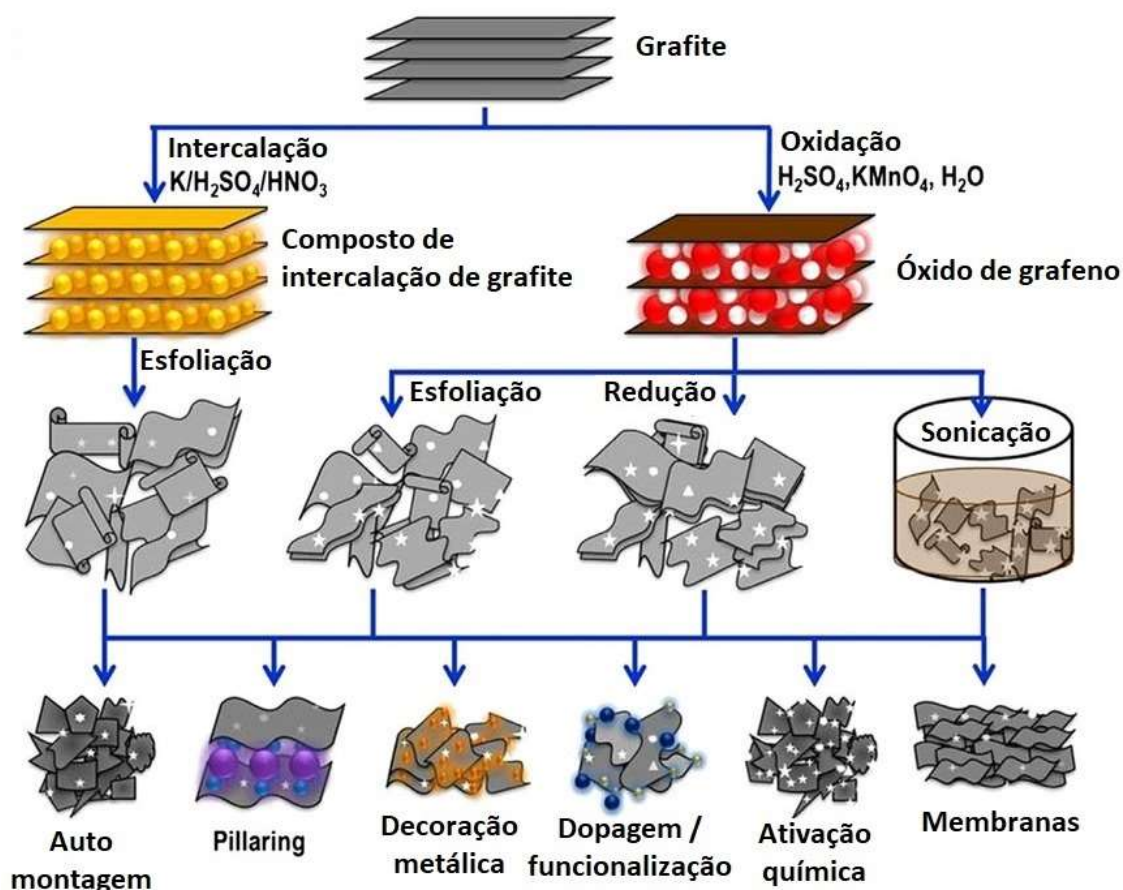
Grafeno é o nome dado a uma única camada densamente compactada de átomos de carbono em uma estrutura de anel de benzeno. O termo foi introduzido em 1986 pelos químicos Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton e Eberhard Stumpp, resultando da junção das palavras "grafite" e do sufixo "-eno", fazendo referência aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1986; NOVOSELOV *et al.*, 2004). Embora tentativas esporádicas de estudar o grafeno possam ser rastreadas até 1859, foi somente em 2004 que o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez pelos pesquisadores Sir Andre Geim e Sir Kostya Novoselov, da Universidade de Manchester. Eles descobriram e isolaram uma única camada atômica de carbono pela primeira vez (NOVOSELOV *et al.*, 2004). A

dupla foi laureada com o Prêmio Nobel de Física em 2010 em reconhecimento ao seu avanço.

2.4.2 Técnicas de obtenção do grafeno

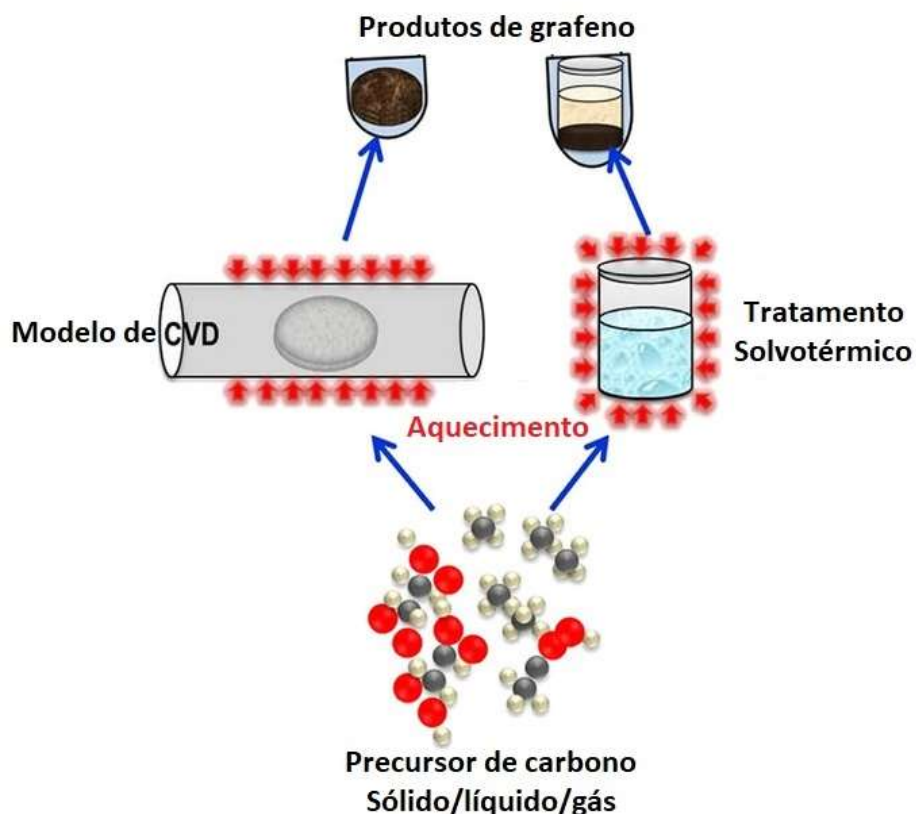
Há vários métodos de obtenção do grafeno; no entanto, eles podem ser divididos em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*, como resumido nas Figuras 18 e 19. Na primeira abordagem, há a separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou pequenos agrupamentos, enquanto os métodos *bottom-up* envolvem a síntese do grafeno a partir de moléculas de compostos ricos em carbono, como metano e etanol.

Figura 18 – Esquema de produção da abordagem *top-down*.



Fonte: Adaptado de (GERASIMOV, 2017).

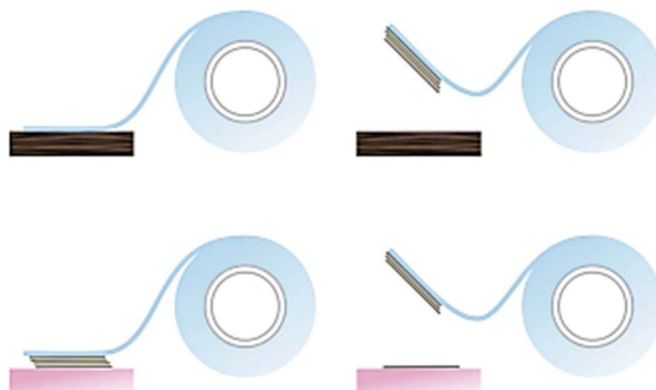
Figura 19 – Esquema de produção da abordagem *bottom-up*.



Fonte: Adaptado de (GERASIMOV, 2017).

Um exemplo típico do método *top-down* é a clivagem micromecânica, também é conhecido como “método da *Scotch-tape*”, onde se faz a esfoliação mecânica de flocos de grafite. Assim, uma fita adesiva comum é usada para retirar as primeiras camadas de grafite de um cristal do material. Em seguida, outro pedaço de fita adesiva é usado para remover uma camada de grafite da primeira fita adesiva. Em seguida, o terceiro pedaço de fita adesiva não utilizado é usado para remover uma camada do segundo pedaço de fita adesiva e assim sucessivamente (NOVOSELOV, 2011). Esse mecanismo está esquematizado em sequência no esquema da Figura 20.

Figura 20 – Técnica de clivagem micromecânica para a produção de grafeno.



Fonte: (NOVOSELOV, 2011).

Outro exemplo do método *top-down* é a esfoliação química, onde o grafite pode ser esfoliado em ambientes líquidos usando ultrassom para separar camadas individuais. O processo normalmente envolve três etapas: Dispersão do grafite em solvente, esfoliação e purificação. As forças de cisalhamento e as cavitações induzem a esfoliação durante a sonicação. Após a esfoliação, a interação solvente-grafeno precisa equilibrar as forças de *van der Waals*, devido ao fato de que alguns solventes minimizam a tensão interfacial entre o líquido e os flocos de grafeno (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Uma dificuldade comum para os métodos *top-down* é que o tamanho e a espessura da camada de grafeno não podem ser controlados. Para resolver este problema, os métodos *bottom-up*, como o de crescimento epitaxial e a deposição química de vapor foram desenvolvidos. O crescimento epitaxial significa o crescimento de uma camada cristalina sobre um substrato cristalino, seguindo a estrutura do substrato. A camada depositada é chamada de camada epitaxial. É um método iminente para produzir uma grande área, espessura uniforme e grafeno de alta qualidade (BERGER *et al.*, 2004). A deposição química de vapor (*chemical vapour deposition* - CVD) é definida como a colocação de um sólido sobre uma superfície aquecida a partir de uma reação química na fase de vapor, na qual as espécies de deposição são átomos ou moléculas (ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, 2013). Um controle preciso da condição de deposição, como os tipos de gases usados, substratos e temperatura de crescimento, vem melhorando a qualidade do grafeno. Para uma referência rápida, uma comparação dos métodos mais comuns

de síntese de grafeno resumindo suas vantagens e desvantagens relativas é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3 – As vantagens e limitações dos métodos mais comuns de síntese de grafeno.

Método	Vantagens	Limitações
Clivagem Micromecânica (método "Scotch-tape")	Material de alta qualidade, método simples e de baixo custo	Produção de dezenas de microns de tamanho. Controle deficiente. Não é adequado para produção em massa.
Deposição química de vapor (CVD)	Material de alta qualidade (camada única), produção em grande escala, pode ser transferido com relativa facilidade para qualquer substrato, bom controle	Relativamente caro, perigoso (devido ao uso de produtos químicos e alta temperatura), cultivado apenas em substratos especiais dos quais precisa ser transferido. Muito inerte devido à ausência de grupos funcionais
Crescimento epitaxial	Alta qualidade, bom controle.	Difícil de controlar a morfologia da superfície. Processo de alta temperatura. Não é adequado para produção em massa.
Esfoliação química (Redução de GO)	Relativamente barato, síntese em larga escala possível, sem necessidade de substrato, presença de grupos funcionais torna estes reativos, controle moderado.	Várias etapas do processo, uso de produtos químicos perigosos, presença de oxigênio e umidade residuais, má qualidade (geralmente várias camadas) com defeitos e grupos funcionais.
Outros métodos (esfoliação térmica etc.)	Qualidade mista, alto custo.	Não é adequado para produção em massa.

Fonte: Adaptado de (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015).

2.4.3 Obtenção de derivados de grafeno

O método de esfoliação do grafite, oxidação e redução é um dos mais utilizados para a obtenção do grafeno, devido ao rendimento elevado, obtenção de grafenos de multicamadas, fácil processabilidade do material final e relativo baixo custo. Nesta etapa o grafite é oxidado através de métodos químicos e/ou térmicos,

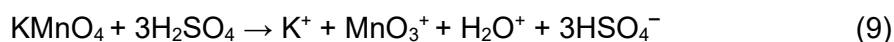
obtendo como produto o óxido de grafite, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e vários grupamentos funcionais oxigenados distribuídos ao longo do plano basal (principalmente hidroxila e epoxilas) e nas bordas das folhas do óxido de grafite (principalmente carbonilas e carboxilas) são adicionados à estrutura do material, tornando-o um isolante elétrico (OLEAN-OLIVEIRA *et al.*, 2021). Esses grupos funcionais oxigenados estão esquematizado no esquema da Figura 21.

Figura 21 – Estruturas de grafeno e óxido de grafeno e grupos oxigenados do óxido de grafeno.

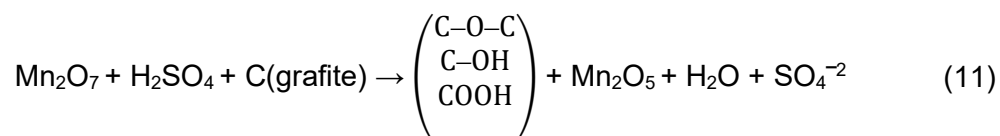


Fonte: Adaptado de (OLEAN-OLIVEIRA *et al.*, 2021).

O método mais comum para essa etapa é denominado método de Hummers-Offeman (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Este método consiste basicamente na geração do agente oxidante heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7) através da reação que é obtido entre H_2SO_4 e $KMnO_4$ conforme mostrado nas reações abaixo (KOCH, 1982).



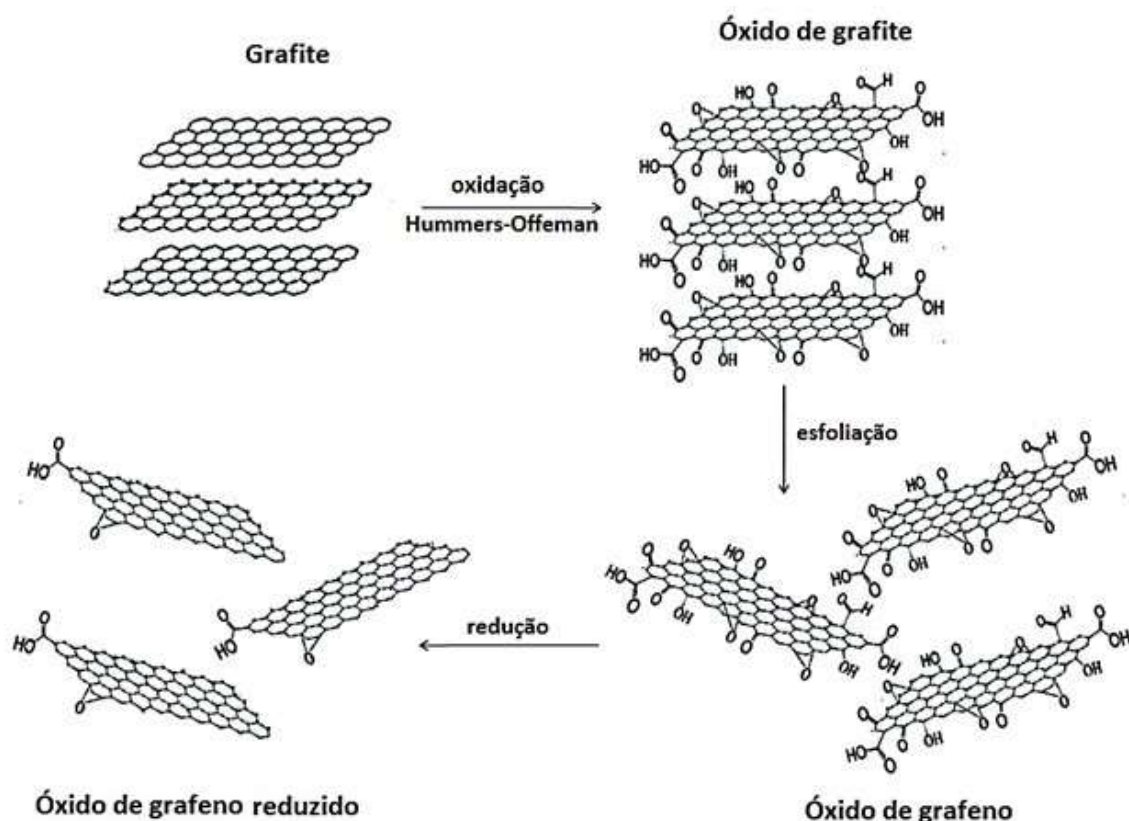
A transformação de MnO_4^- em uma espécie ativa mais reativa Mn_2O_7 certamente ajudará a oxidar o pó de grafite conforme mostrado na reação abaixo (ALLAHBAKHS et al., 2014).



O grafite oxidado se dispersa com facilidade em solventes polares (AYÁN-VARELA *et al.*, 2014) e o processo de sonicação separa as folhas, resultando em dispersões de óxido de grafeno (GO). É necessário reduzir o GO para recuperar as características do grafeno primitivo. Devido às diferenças entre o grafeno primitivo e o produto da redução do óxido de grafite, este último é chamado de óxido de grafeno reduzido (rGO). O rGO ainda não possui todas as características do grafeno primitivo, pois após a redução restam alguns grupos funcionais oxigenados e defeitos na estrutura do plano basal de carbono. Existem várias rotas propostas na literatura para a redução do GO: química, térmica, fotocatalítica e eletroquímica (TARCAN *et al.*, 2020). As etapas do processo de obtenção do rGO é mostrado na Figura 22.

Devido ao fato de que o grafeno na sua forma primitiva (sem dopagem ou modificação) possui *bandgap* zero, bem como inércia à reação, o que enfraquece a força competitiva do grafeno na área de semicondutores e sensores. Esta é uma das razões para a funcionalização do grafeno, incluindo reações do grafeno (e seus derivados) com moléculas orgânicas e inorgânicas e modificação química da superfície do grafeno (GEORGAKILAS *et al.*, 2012). A funcionalização (ou dopagem) envolve a adição de novos grupos funcionais específicos à estrutura dos derivados do grafeno, tanto física quanto quimicamente. Grupos funcionais altamente condutores podem ser incorporados para avançar a condutividade elétrica da estrutura de grafeno. A funcionalização química e física dos materiais de grafeno pode ser alcançada através da modificação da superfície. As folhas de grafeno funcionalizadas mostram uma melhoria clara em comparação com o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido na caracterização e nas propriedades funcionais, como estabilidade e condutividade elétrica (MOHAN *et al.*, 2018). O desenvolvimento de um *bandgap* por meio de dopagem química é um método poderoso para tornar o uso do grafeno em dispositivos nanoeletrônicos competitivo em relação ao grafeno não dopado (NIYOGI *et al.*, 2010).

Figura 22 – Etapas do processo de modificação do grafite



Fonte: Adaptado de (NI'MATURROHMAH *et al.*, 2018).

As reações de funcionalização covalente orgânica do grafeno incluem duas vias gerais: (a) a formação de ligações covalentes entre os radicais livres ou dienófilos e ligações $\text{C}=\text{C}$ do grafeno puro e (b) a formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais orgânicos e os grupos de oxigênio de GO. Quando as moléculas orgânicas estão covalentemente fixadas na superfície do grafeno, seu caráter aromático estendido é perturbado, permitindo o controle de suas propriedades eletrônicas (GEORGAKILAS *et al.*, 2012).

As folhas de grafeno puro são de natureza hidrofóbica, portanto não podem ser dissolvidas em solventes polares. Para tornar o grafeno solúvel em solventes comuns e, assim, evitar o empilhamento, a funcionalização não-covalente com diferentes compostos orgânicos é essencial. A funcionalização não-covalente por interações π é um método sintético atraente, pois oferece a possibilidade de anexar grupos funcionais ao grafeno sem perturbar a rede eletrônica. Essas interações π são especialmente relevantes no desenvolvimento de nanomateriais e na fabricação de nanodispositivos, pois pequenas alterações nas propriedades

eletrônicas dos sistemas π possibilitam a interação das folhas de grafeno com moléculas gasosas, permitindo sua aplicação em dispositivos de detecção de gases (GEORGAKILAS *et al.*, 2012).

2.4.4 Sensores de gás baseados em grafeno

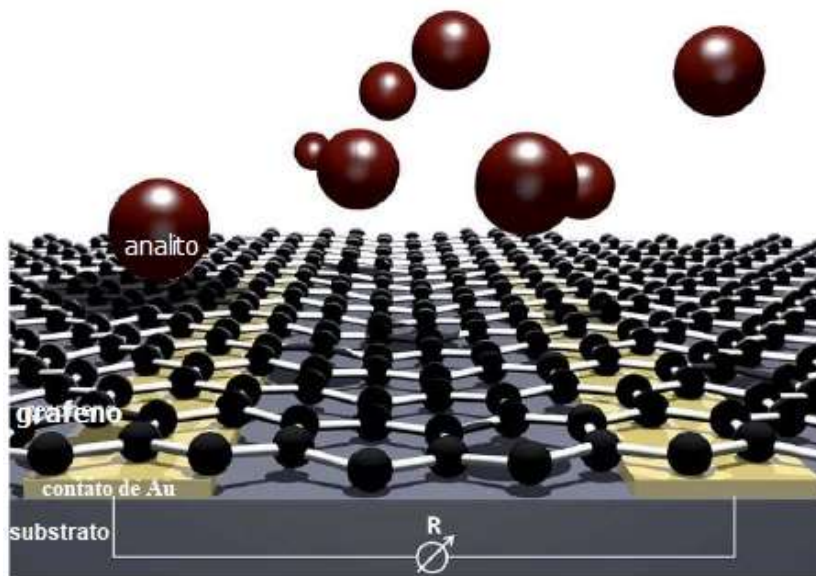
Os materiais de grafeno têm sido amplamente explorados para a fabricação de sensores de gás por causa de suas estruturas conjugadas bidimensionais de espessura atômica, alta condutividade e grandes áreas de superfície específicas. O primeiro sensor de gás baseado em grafeno foi relatado em 2007 por Novoselov e colaboradores, que demonstraram que sensores de tamanho micrométrico feitos de grafeno são capazes de detectar moléculas de gás individuais que se ligam ou se separam da superfície do grafeno (SCHEDIN *et al.*, 2007). Este estudo abriu um novo caminho para os pesquisadores desenvolverem sensores de gás baseados em grafeno, um material de detecção atraente devido às suas inúmeras vantagens. Algumas delas são (BASU; BHATTACHARYYA, 2012; YUAN; SHI, 2013):

- O grafeno pode detectar gases em nível molecular ou atômico devido à sua área superficial específica teórica extremamente alta ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Todos os seus átomos estão na superfície para serem expostos ao meio ambiente.
- As propriedades mecânicas e eletrônicas superiores podem ser exploradas para realizar a transdução do sinal de detecção.
- O grafeno quando quimicamente modificado exibe uma mobilidade de portadores notável em temperatura ambiente, podendo detectar uma mudança extremamente pequena na resistência de uma folha de grafeno causada pela adsorção/dessorção de gás até mesmo ao nível da molécula.
- Por ser um material eletrônico superior feito de átomos de carbono (o elemento mais abundante na crosta terrestre), os sensores de grafeno podem ser facilmente integrados a outros sistemas eletrônicos potenciais e dispositivos feitos de grafeno.
- O grafeno e seu óxido são produzidos de forma mais econômica do que outros materiais gráfiticos como os nanotubos de carbono.

Os átomos de grafeno e as moléculas de gás adsorvido podem interagir via interação fraca de van der Waals, ligação de hidrogênio, transferência de carga e

ligação covalente forte. Essas interações levam a mudanças na concentração de elétrons livres alterando a condutividade que pode ser medido por um sistema eletrônico.

Figura 23 – Esquema do princípio do sensor de gás quimiresistor baseado em grafeno.



Fonte: Adaptado de (ZÖPFL *et al.*, 2014).

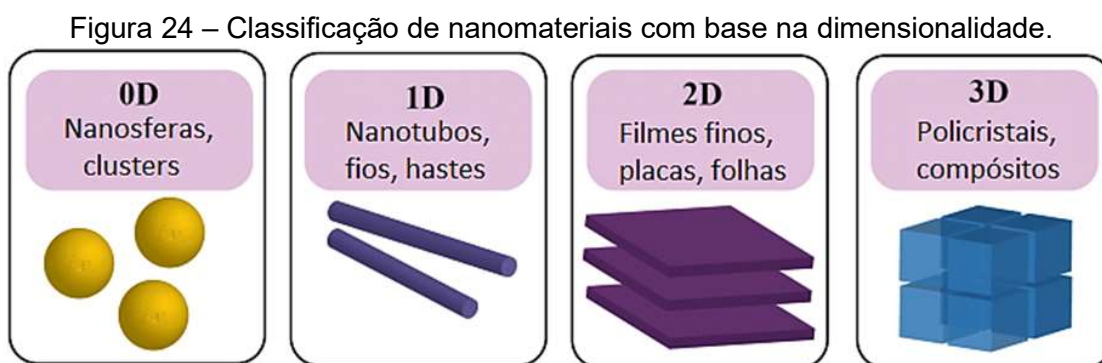
No grafeno quimicamente modificado, a presença de defeitos de superfície pode aprimorar a eficiência na absorção de moléculas de gás, permitindo a capacidade de ancoragem para diversos tipos de funcionalidades químicas (ZHU *et al.*, 2010). A modificação do grafeno pode estabelecer uma nova largura de banda proibida ('*bandgap*') no grafeno, que é um semiconductor primitivo de *bandgap* zero. A existência do *bandgap* resulta em uma alteração na concentração do portador de carga no grafeno ao entrar em contato com moléculas de gases, modificando suas propriedades elétricas (BODENMANN; MACDONALD, 2007; GAO *et al.*, 2012).

Nos sensores de gás baseados em grafeno, a camada de carga da interface é modificada pela adsorção de diferentes moléculas de gás. O sinal elétrico correspondente varia conforme o tipo de analito gasoso utilizado. Analitos com doadores de elétrons aumentam a corrente. Já os analitos íon-polares perturbam o transporte de carga, reduzindo a quantidade de corrente no grafeno. Além da corrente, outras características elétricas, como resistência e capacitância, podem ser medidas na detecção de analitos (DEMON *et al.*, 2020).

Existem muitos tipos diferentes de sensores de gás baseados em grafeno relatados na literatura para diferentes aplicações. Alguns deles são: sensor de gás resistivo baseado em grafeno, sensor de gás transistor de efeito de campo baseado em grafeno, sensor de gás de onda acústica de superfície baseado em grafeno, sensor de gás de microbalança de cristal de quartzo baseado em grafeno, sensor de gás microeletromecânicos baseado em grafeno e sensores de gás híbrido de grafeno/óxido metálico (BASU; BHATTACHARYYA, 2012).

2.5 NANOESTRUTURAS HIERÁRQUICAS

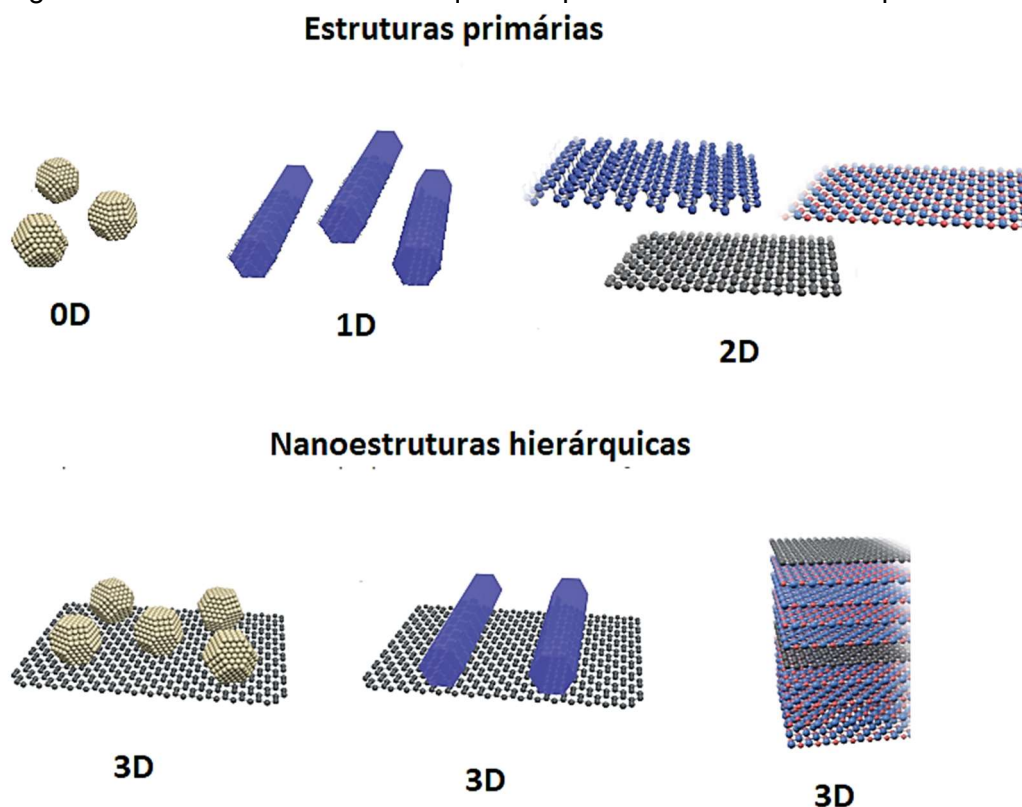
Algumas propriedades óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte dos materiais, da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico (ZARBIN, 2007). Podemos definir nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades (POKROPIVNY; SKOROKHOD, 2007). Os esquemas de classificação atuais dos nanomateriais propostos pelos cientistas têm contado com a classificação baseado em suas dimensões, uma vez que foram classificados nas seguintes categorias: OD (materiais zero-dimensionais), 1D (materiais unidimensionais), 2D (materiais bidimensionais) e 3D (materiais tridimensionais). A Figura 24 mostra o esquema ilustrando as dimensões relativas das nanopartículas com exemplos de cada categoria como zero (OD), um (1D), dois (2D) e tridimensional (3D).



Fonte: Adaptado de (POH *et al.*, 2018).

Alguns nanomateriais 3D se formam quando dois ou mais materiais com propriedades individuais agem sinergicamente para criar um composto com propriedades únicas (POH *et al.*, 2018). Nanoestruturas hierárquicas ocorrem quando essas nanoestruturas 3D são compostas por subunidades de baixa dimensão, incluindo nanopartículas de dimensão zero (0D), nanofios ou nanotubos unidimensionais (1D) e nanofolhas bidimensionais (2D), em que essas subunidades são caracteristicamente alinhadas de forma bem ordenada sendo organizados de certa maneira por meio de automontagem guiada por forças externas, resultando em estruturas que abrangem muitos níveis hierárquicos (KO; GRIGOROPOULOS, 2014; LIBONATI; BUEHLER, 2017; QIN; BUEHLER, 2018). De modo geral, as nanoestruturas hierárquicas são nanoestruturas compostas por automontagem 3D de estruturas primárias (nanopartícula, nanotubo ou nanofolhas) em nanoescala (KHAN; JAVED; ISLAM, 2018). Um exemplo de mecanismo de nanoestruturação hierárquica (3D) a partir de estruturas primárias (0D, 1D e 2D) está esquematizado em sequência na Figura 25.

Figura 25 – Nanoestruturas hierárquicas a partir de nanoestruturas primárias.



Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2016).

2.5.1 Nanocompósitos hierárquicos de grafeno

Compósitos são materiais feitos pela combinação de dois ou mais elementos naturais ou artificiais (com propriedades físicas ou químicas significativamente diferentes) em diferentes fases — uma fase matriz contínua, que envolve uma fase dispersa — que resulta em propriedades melhores do que as dos componentes individuais (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; EGBO, 2021). Os materiais que compõem os compósitos não se misturam completamente ou perdem suas identidades individuais; eles se combinam e contribuem com suas características mais úteis para melhorar o resultado ou o produto. Os compósitos são normalmente projetados com um uso específico em mente, como maior resistência, eficiência ou durabilidade (ALEKSENDRIĆ; CARLONE, 2015; YIN et al., 2019).

Nanocompósitos são materiais heterogêneos nos quais pelo menos uma das fases apresenta dimensões na faixa nanométrica (entre 1 e 100 nm). Os materiais nanocompósitos têm surgido como alternativas adequadas para superar as limitações dos compósitos e microcompósitos. Portanto, suas propriedades são superiores e determinadas pelos mesmos fatores dos compostos tradicionais, ou seja, propriedades dos componentes, composição, estrutura e interações interfaciais (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; HÁRI; PUKÁNSZKY, 2011).

O grafeno, devido às suas propriedades térmicas, mecânicas e eletrônicas excepcionais, destaca-se como um candidato altamente promissor para atuar como agente de fase dispersa em materiais nanocompósitos. A presença de grafeno em baixas concentrações em várias matrizes (polímeros, cerâmicas etc.) resulta em melhorias substanciais em suas propriedades multifuncionais, em comparação com os compósitos convencionais e seus materiais base. Isso não apenas torna o material mais leve e de processamento simples, mas também reforça sua resistência para diversas aplicações multifuncionais. Quando empregado como carga em um nanocompósito, o grafeno exibe propriedades notáveis que podem aprimorar as características físico-químicas da matriz após a distribuição de suas camadas. As interações interfaciais entre o grafeno e a matriz são cruciais para o surgimento das propriedades combinadas do grafeno nos nanocompósitos reforçados (DHAND *et al.*, 2013).

Vários nanocompósitos de grafeno funcionais demonstraram forte potencial em dispositivos de energia e foram aplicados para conversão de energia solar (como células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas e fotossíntese artificial) e dispositivos de energia eletroquímica (bateria de íons de lítio, supercapacitor, célula de combustível) (BAI *et al.*, 2020; CHANG; WU, 2013). Além de aplicações de energia, nanocompósitos de grafeno funcionalizados também são excelentes plataformas para aplicações ambientais na detecção e remoção de íons de metais pesados, poluentes orgânicos, gases e bactérias (IQBAL *et al.*, 2020). Uma das utilizações dos nanocompósitos baseados em grafeno é a detecção química, que é benéfica para observar a natureza explosiva, nocividade, inflamabilidade e concentração dos gases. Óxidos metálicos diversificados, como óxido de estanho, óxido cobre, óxido de zinco e óxido de índio, quando combinados com materiais à base de grafeno para formar nanocompósitos possuem enorme potencial para detectar uma pequena quantidade de gases nocivos (NAVEEN KUMAR, 2018).

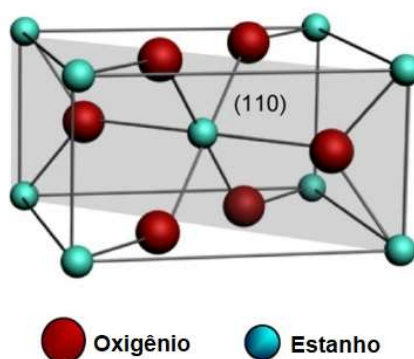
2.5.2 Nanoestruturas de óxidos metálicos semicondutores

Nos últimos anos, grande esforço de pesquisa tem sido direcionado para o desenvolvimento de dispositivos sensores de gás em escala nanométrica para garantir a qualidade e a segurança do ar, mas também para a proteção do meio ambiente. Os óxidos metálicos semicondutores têm sido amplamente empregados em eletrônica e optoeletrônica, pela possibilidade de adotarem as mais distintas estruturas em nanoescala, desde nanofios até nanoesferas ou nanofolhas, o que influenciará diretamente seu desempenho nas aplicações de sensoriamento final (ERANNA *et al.*, 2004; NUNES *et al.*, 2019). ZnO, TiO₂, WO₃, CuO, Cu₂O, SnO, SnO₂, VO₂ e V₂O₅ são exemplos de tais materiais que foram integrados em vários tipos de sensores. Para este trabalho foram selecionados óxido de zinco (ZnO), dióxido de estanho (SnO₂) e óxido cuproso (Cu₂O) como materiais para síntese das nanopartículas dos óxidos metálicos, pois como mostrado no Anexo A, estes materiais são simultaneamente sensíveis ao gás alvo deste trabalho (H₂S), além de terem fácil síntese, baixo custo e boa estabilidade química.

2.5.2.1 Dióxido de estanho

O dióxido de estanho é o óxido metálico mais utilizado como material sensível para sensores de gás e suas propriedades elétricas dependem da composição da atmosfera gasosa circundante (BERRY; BRUNET, 2008). O óxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo-*n*, com um *bandgap* de energia 3,6 eV e as suas aplicações na detecção de gás dominam todos os outros óxidos metálicos e são as mais extensivamente estudadas (ERANNA *et al.*, 2004). SnO_2 tem uma estrutura tetragonal, sua célula unitária consiste em dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio. Cada átomo de Sn é colocado no centro de um octaedro formado por seis átomos de O, quase formando os vértices de um octaedro regular. Os átomos de oxigênio são cercados por três átomos de Sn que se aproximam dos vértices de um triângulo equilátero (NUNES *et al.*, 2019), como apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Célula unitária de SnO_2 .



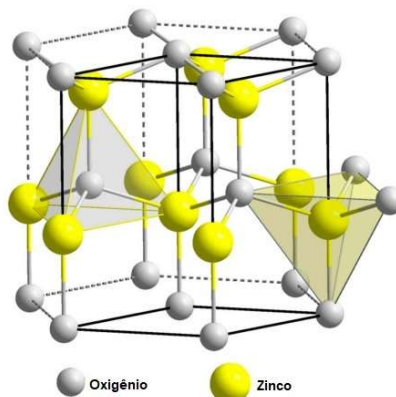
Fonte: Adaptado de (BERRY; BRUNET, 2008).

2.5.2.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO), é um óxido de metal pós-transição amplamente estudado, sendo um dos materiais mais populares para aplicação de detecção de gás ao lado do óxido de estanho (ERANNA *et al.*, 2004). O ZnO é um semicondutor do tipo-*n* com um *bandgap* de 3,2-3,4 eV (COLEMAN; JAGADISH, 2006). À temperatura e pressão ambiente, o ZnO cristaliza na estrutura hexagonal wurtzita na qual cada ânion é cercado por quatro cátions no canto de um tetraedro. Essa

rede hexagonal é caracterizada por apresentar duas sub-redes interligadas de íons Zn^{2+} e O^{2-} , nas quais cada íon de zinco é circundado por um tetraedro de quatro íons de oxigênio (COLEMAN; JAGADISH, 2006). A estrutura wurtzita do ZnO está apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de (COLEMAN; JAGADISH, 2006).

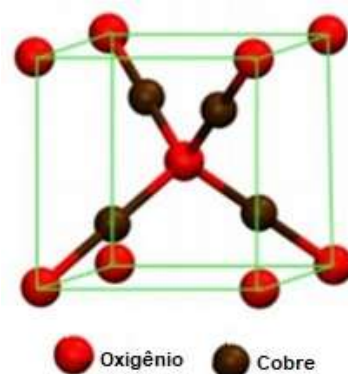
2.5.2.3 Óxido de cobre

As nanopartículas de óxidos de cobre têm atraído grande atenção nos últimos anos por serem um material abundante, ecologicamente correto, não tóxico e compatível com rotas de síntese que originam dispositivos de baixo custo e com propriedades únicas (NUNES *et al.*, 2014; ZAYYOUN *et al.*, 2016). Os óxidos de cobre mais comuns são o óxido de cobre(I) ou óxido cuproso (Cu_2O), material avermelhado, e o óxido de cobre (II) ou óxido cúprico (CuO), material preto. Ambos os óxidos de cobre são semicondutores do tipo-*p* exibindo um *bandgap* direto de 2,02–2,17 eV no caso de Cu_2O (MEYER *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2014) e um *bandgap* indireto estreito de 1,2 eV para CuO (DHINESHBABU *et al.*, 2016). O caráter do tipo-*p* de ambos os óxidos é devido ao volume intrínseco de vacâncias de carga negativa de Cu (NUNES *et al.*, 2014).

O Cu_2O cristaliza em uma rede de Bravais cúbica simples. Sua célula unitária contém seis átomos, os quatro átomos de cobre estão posicionados em uma rede cúbica de face centrada, os dois átomos de oxigênio estão em sítios tetraédricos formando uma sub-rede cúbica de corpo centrado, como mostrado na

Figura 28. Como consequência, os átomos de oxigênio são quatro vezes coordenados com os átomos de cobre como vizinhos mais próximos, e os átomos de cobre são coordenados linearmente com dois átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos (MEYER *et al.*, 2012).

Figura 28 – Célula unitária de Cu_2O .



Fonte: Adaptado de (MEYER *et al.*, 2012).

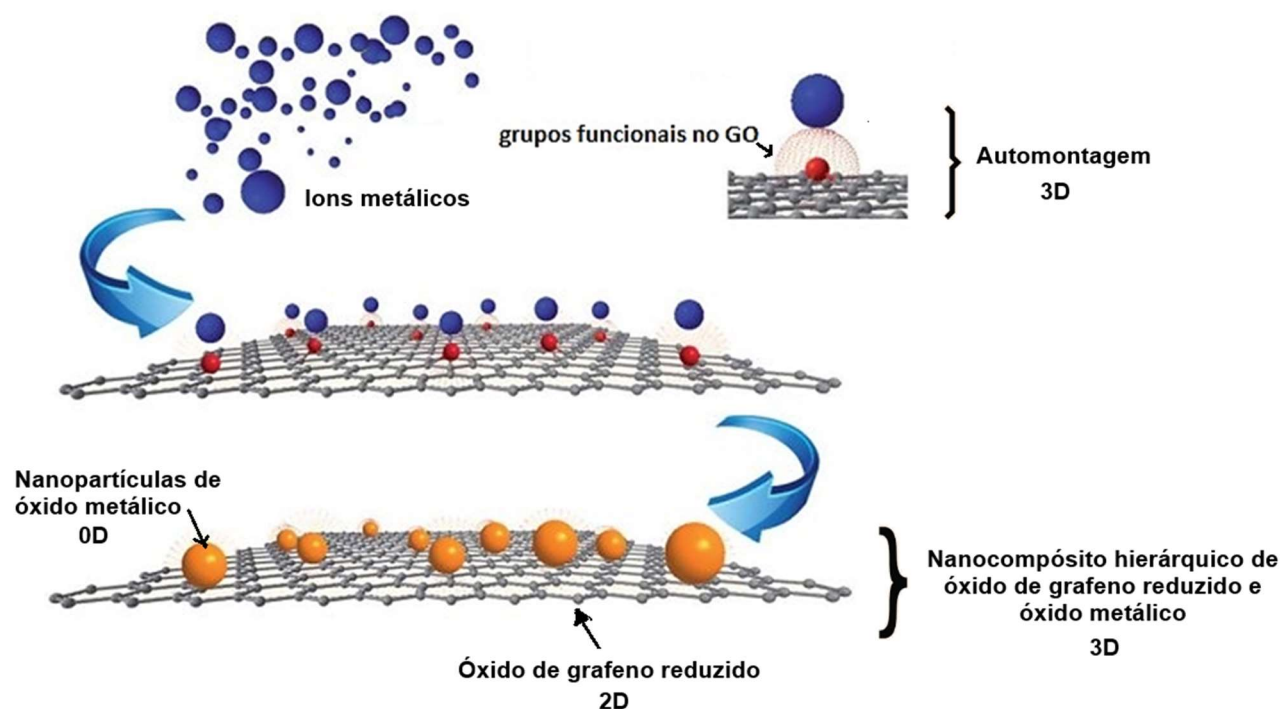
2.5.3 Sensores nanoestruturados de grafeno e óxidos metálicos

O grafeno em sua forma primitiva, é uma estrutura cristalina 2D perfeita sem a presença de quaisquer grupos funcionais ativos. Esses grupos funcionais são essenciais para aplicações de detecção de gases no caso de sensores de gás de estado sólido, pois as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície com a ajuda desses grupos. Essas moléculas de oxigênio interagem com as espécies de gases-alvo, causando a transferência de portadores de carga entre o grafeno e as espécies-alvo (BASU; BHATTACHARYYA, 2012). Contudo, o grafeno primitivo apresenta problemas, tais como: (i) não é produzível em grande escala, (ii) não tem grupos funcionais (necessários para a adsorção de gás/vapor), (iii) não tem *bandgap*. As principais técnicas de aprimoramento de desempenho em sensores baseados em grafeno são: dopagem, hibridização e funcionalização (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015). Portanto, a sensibilidade dos sensores de gás à base de grafeno pode ser aumentada funcionalizando sua superfície com nanopartículas metálicas de transição, polímeros ou outros modificadores adequados (BASU; BHATTACHARYYA, 2012).

Por outro lado, nanoestruturas de óxidos metálicos têm sido amplamente exploradas como sensores de gás devido à sensibilidade relativamente alta a gases. Nanoestruturas de óxidos metálicos, como óxido de zinco (ZnO), óxido de estanho (SnO₂), óxido de tungstênio (WO₃), óxido cuproso (Cu₂O), têm se destacado para aplicações de detecção, principalmente devido à sua grande área de superfície específica, excelente flexibilidade mecânica e boa estabilidade química (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015). No entanto, esses sensores operam em alta temperatura, resultando em alto consumo de energia, que por sua vez afeta adversamente a integração e a estabilidade a longo prazo. Além disso, altas temperaturas de trabalho podem trazer problemas de segurança para medições em ambientes onde também podem existir gases explosivos (FENG *et al.*, 2019).

Combinar grafeno com nanopartículas de óxidos metálicos para formar nanoestruturas híbridas é interessante porque, além de exibirem as propriedades individuais das nanopartículas e do grafeno, é possível obter propriedades adicionais que são desejáveis e vantajosas para aplicações de detecção de gases (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015). Uma das principais vantagens de tal sensor composto é que o grafeno tem alta área de superfície e condutividade quase metálica com uma possível configuração de detecção amplificada inerente, podendo obter uma boa resposta do gás à temperatura ambiente quando misturado com óxidos de metal, especialmente na sensibilidade e seletividade (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015). Enquanto o grafeno e o rGO exibem comportamento ambipolar e quase simétrico nas regiões de dopagem de elétron e lacuna, eles mostram propriedades condutoras dominantes do tipo-*p* (lacunas) por causa das moléculas de água e oxigênio adsorvidas. Além disso, a estruturação de folhas de grafeno com um óxido metálico do tipo-*n* pode levar à formação de uma junção *p-n* e a nova nanoestrutura resultante pode exibir desempenhos muito melhores do que os dos materiais individuais (GUPTA CHATTERJEE *et al.*, 2015). A Figura 29 mostra uma representação esquemática da formação dos nanocompósitos hierárquicos de óxido de grafeno reduzido e óxido metálico (rGO@OM).

Figura 29 – Representação esquemática da síntese de um nanocompósito hierárquico de rGO@OM.

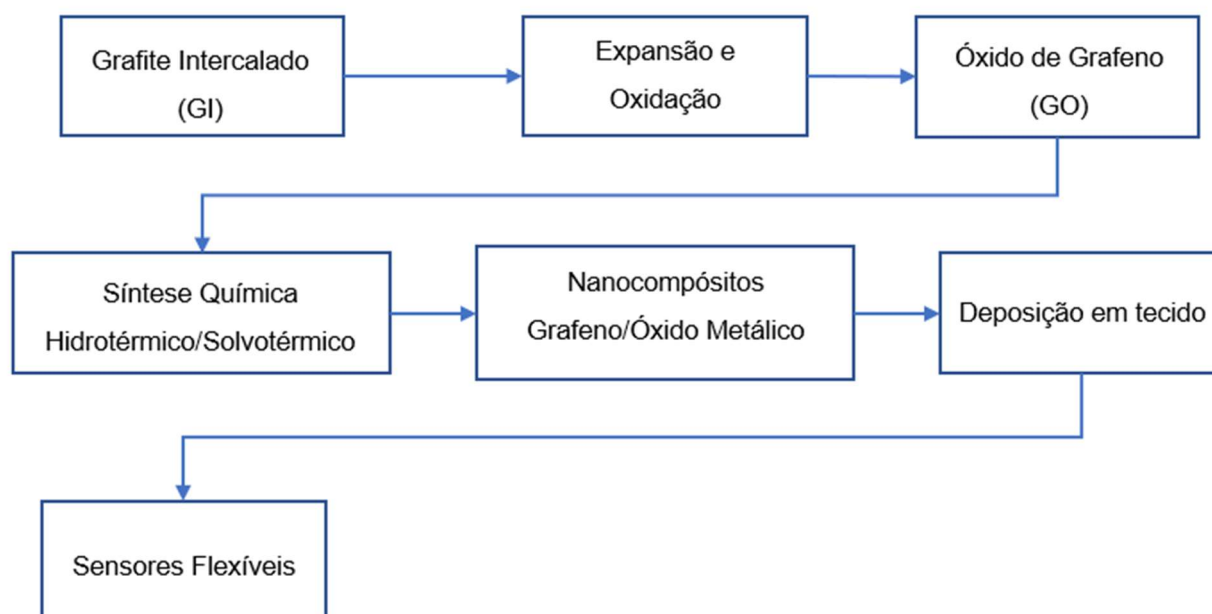


Fonte: Adaptado de (ZHOU *et al.*, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram desenvolvidos nanocompósitos hierárquicos de óxido de grafeno reduzido e óxidos metálicos, empregando folhas de rGO como base. O fluxograma apresentado na Figura 30 detalha todas as etapas da síntese dos nanocompósitos, desde a sua preparação até a fabricação dos fios sensores. Testes específicos de aplicabilidade foram realizados com os fios revestidos pelos nanocompósitos obtidos. Tanto a preparação dos óxidos de grafeno quanto a fabricação dos nanocompósitos foram conduzidas no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.

Figura 30 – Fluxograma de cada etapa para obtenção dos materiais e sua aplicação.



Fonte: O Autor (2024)

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes foram utilizados da forma que foram recebidos dos fabricantes. As soluções foram preparadas com água deionizada (DI). O Quadro 4 mostra os reagentes necessários com suas informações relacionadas à pureza e fornecedor. A solução de peróxido de hidrogênio (Neon) apresentou concentração de 35,5%. O tecido de algodão (TEX - 164) e os ovos utilizados foram adquiridos

mercados locais. O Ar medicinal sintético que é produzido através de uma mistura de gases foi adquirido da White Martins.

Quadro 4 – Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Grafite Intercalado	C	Sigma Aldrich	100
Ácido clorídrico	HCl	Química Moderna	98
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Química Moderna	98
Ácido nítrico	HNO ₃	Dinâmica	65
Álcool Etílico	C ₂ H ₆ O	Êxodo científica	99,8
Álcool isopropílico	(CH ₃) ₂ CHOH	Neon	99,82
Nitrato de sódio	NaNO ₃	Vetec	99
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Vetec	99
Hidróxido de sódio	NaOH	Cinética	97
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Vetec	29
Acetato de Cobre (II)	C ₄ H ₆ CuO ₄	Sigma Aldrich	98
Acetato de zinco	C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O	Dinâmica	99
Cloreto de estanho (II) diidratado	SnCl ₂ .2H ₂ O	Vetec	99
Cloreto de Lítio	LiCl	Merck	99
Nitrato de Cálcio tetrahidratado	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Dinâmica	99
Cloreto de Sódio	NaCl	Dinâmica	99
Cloreto de Bário	BaCl ₂	Cinética	99
Cloreto de Magnésio hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	Neon	99
Sulfato de Ferro II	FeS	Dinâmica	99
Gás Nitrogénio comprimido	N ₂	White Martins	99
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Dinâmica	99,5

Fonte: O Autor (2024).

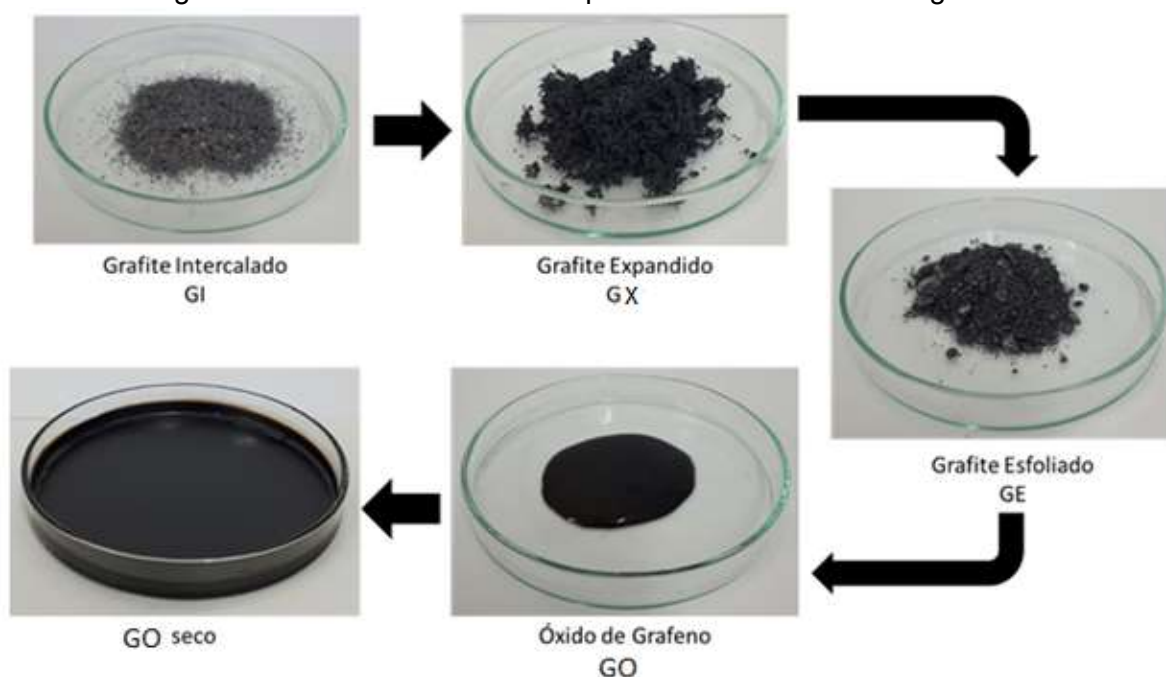
3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Na preparação do óxido de grafeno a partir do grafite em flocos foi utilizado o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). O grafite intercalado (GI) foi expandido por radiação de micro-ondas (1,2kW, Consul, Brasil). Depois, o grafite expandido (GX) é colocado numa solução 1:1 de 200 mL de Álcool Etílico 70% e água destilada. A mistura foi colocada numa sonda ultrassônica (Sonics Vibra Cell Vc 505, 500W, 20kHz, Sonics & Materials), numa amplitude de

material obtido, o grafite esfoliado (GE), foi colocado para secar a 80° durante 24 horas.

Para obter o GO, 1 g do GE com 0,5 g de nitrato de sódio em 50 mL de ácido sulfúrico concentrado foram colocados em banho de gelo, sob agitação com temperatura a 0°C por 40 minutos. Para obtenção do agente altamente oxidante hepatóxico de dimanganês (Mn_2O_7), foram adicionados lentamente à mistura 3 g de permanganato de potássio, a mistura ficou sob agitação por 2 horas em banho de gelo. Em seguida, o banho de gelo foi retirado e a solução ficou em repouso por 60 minutos em temperatura ambiente, depois adicionou-se 50 mL de água destilada e a solução foi colocada em banho aquecido, sob agitação, até atingir 90°C. Por fim, foi desligado o aquecimento e adicionados 25 mL de peróxido de hidrogênio a 5%. A solução foi lavada e decantada várias vezes para reduzir a acidez e o material foi seco a 60°C por 24 horas. A Figura 31 mostra o produto obtido em cada etapa do processo.

Figura 31 – Produtos de cada etapa da síntese do óxido de grafeno.



Fonte: O Autor (2021).

3.3 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A redução do GO à rGO pode ser feita usando diferentes métodos: químico, térmico, fotocatalítico e eletroquímico. Para redução do GO foi utilizado o método térmico descrito por Oliveira *et al.* (2018). O pó seco de GO depositado em um cadinho é introduzido por 30 segundos em um forno mufla pré-aquecido a 350° C. O cadinho deve ser retirado lentamente do forno para evitar perda de material, pois a diferença de pressão pode fazer com que o material se disperse no ar. O produto é um pó preto de rGO como mostra a Figura 32.

Figura 32 – Óxido de grafeno reduzido termicamente.



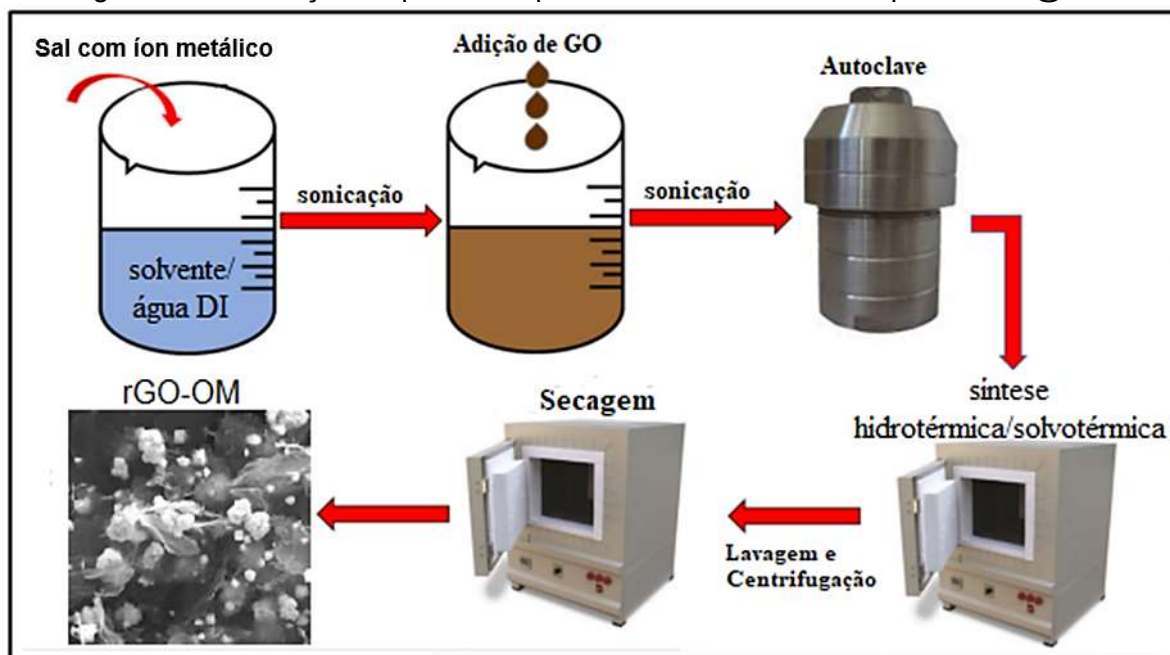
Fonte: O Autor (2024).

3.4 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Síntese de nanopartículas de óxido metálico e compostos GO/rGO para aplicações de detecção de gás eficientes podem ser obtidas por diferentes técnicas de síntese química como hidrotérmico, solvotérmico e pirólise de spray de chama (HAZRA; SAMANE; BASU, 2020). Durante o tratamento hidrotérmico e/ou solvotérmico, GO é reduzido a rGO e os cátions de metais dos sais são oxidados devido à reação redox. Este método elimina o uso de agentes redutores e oferece a estabilidade necessária do nanocompósito resultante (SARKAR; DOLUI, 2015). Dentre a ampla gama de óxidos metálicos utilizados para o sensoriamento de gases, sintetizamos nanocompósitos de rGO com Cu₂O (nanocompósito

rGO@Cu₂O), ZnO (nanocompósito rGO@ZnO) e SnO₂ (nanocompósito rGO@SnO₂) sobre óxido de grafeno como material precursor pelo método solvotérmico. A Figura 33 esquematiza o procedimento sintético geral realizado usando uma síntese de baixo custo para nanocompósito de rGO e óxidos metálicos (rGO@OM).

Figura 33 – Ilustração esquemática para a síntese do nanocompósito rGO@OM.



Fonte: Adaptado de (SAADAT NIAVOL; MILANI MOGHADDAM, 2021).

3.4.1 Nanocompósitos de rGO@SnO₂

Para síntese de nanocompósitos de rGO@SnO₂, foi utilizado o método solvotérmico descrito por Velmurugan *et al.* (2016) com algumas adequações. Nesta etapa, 30 mg de GO foram dispersos em 15 ml de etilenoglicol e sonicados durante 1 hora para formar uma solução de GO estável. Durante a preparação do grafeno, a carga superficial do óxido de grafeno é altamente negativa quando disperso em etilenoglicol. Em seguida, 141 mg de SnCl₂.2H₂O foram dissolvidos em 10 ml de água DI e foram adicionados à suspensão de GO. Em seguida, a solução misturada foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 25 mL e mantida a 190 ° C por 24 h. Após resfriamento natural à temperatura ambiente, o precipitado foi recolhido por centrifugação e lavado com

água DI e etanol várias vezes. Os produtos sólidos obtidos foram secos a 60 °C por 24h para análise posterior. O produto é um pó preto como mostra a Figura 34.

Figura 34 – Nanocompósitos de rGO@SnO₂.



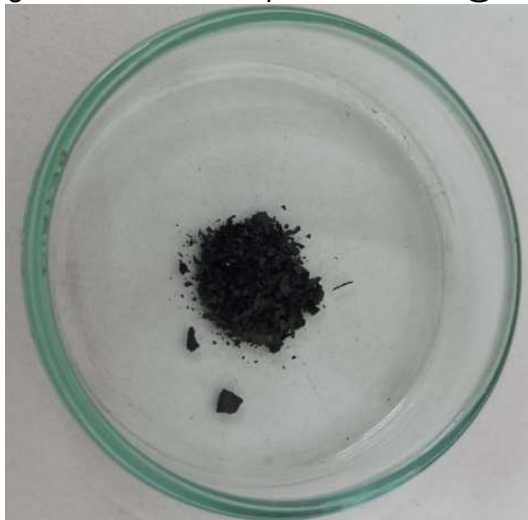
Fonte: O Autor (2024).

3.4.2 Síntese dos nanocompósitos de rGO@ZnO e rGO@Cu₂O

A síntese dos nanocompósitos de rGO@ZnO e rGO@Cu₂O foi realizada pelo método solvotérmico, seguindo uma abordagem similar descrita por Saranya *et al.* (2013). Inicialmente, 50 mg de GO foram dispersos em 15 ml de etilenoglicol e submetidos a sonicação por 1 hora para formar uma solução estável de GO.

No caso dos nanocompósitos rGO@ZnO, à solução dispersa de GO foi adicionado 100 mg de acetato de zinco, seguido pela adição de 40 mg de NaOH em 10 ml de água destilada. Após 30 minutos de agitação, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 25 mL e mantida a 160°C por 24 horas. O produto final foi obtido após centrifugação, lavagem repetida com água deionizada e etanol, seguido de secagem a 60°C por 24 horas, resultando em um pó cinza escuro (Figura 35).

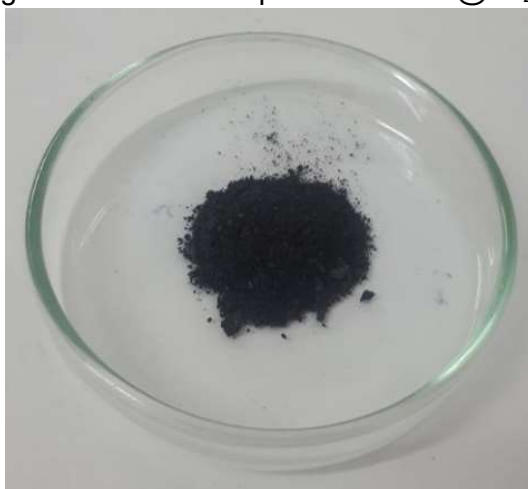
Figura 35 – Nanocompósitos de rGO@ZnO.



Fonte: O Autor (2024).

Para os nanocompósitos rGO@Cu₂O, à solução dispersa de GO foi adicionado 91 mg de acetato de cobre e submetido a sonicação por mais 10 minutos. Em seguida, 40 mg de NaOH dissolvido em 10 ml de água deionizada foram adicionados à mistura. Após 10 minutos de sonicação, a mistura foi transferida para a autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 25 mL e mantida a 160°C por 24 horas. O produto final foi obtido após os processos de centrifugação, lavagem com água deionizada e etanol, e secagem a 60°C por 24 horas, resultando em um pó preto (Figura 36).

Figura 36 – Nanocompósitos de rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

3.5 PREPARAÇÃO DO ALBÚMEN DE OVO DE GALINHA

Embora o grafeno e seus derivados tenham propriedades notáveis, como alta condutividade elétrica, estrutura leve e grande área superficial, que têm atraído significativa atenção no campo da nanotecnologia, as fracas forças de van der Waals que mantêm as camadas de grafeno empilhadas na estrutura grafítica são insuficientes para estabelecer uma ligação adesiva estável entre o rGO e a superfície do fio de algodão. Yun *et al.* (2013) descreveu um método eficiente para incorporar rGO em diversos tipos de fios têxteis usando biomoléculas, como a albumina do soro bovino (BSA), que atua como mediador para a automontagem eletrostática entre o rGO e vários tipos de fios, incluindo algodão, poliéster e nylon. No entanto, devido aos custos elevados de aquisição do BSA, optou-se por utilizar albumina de ovo de galinha (AOG) para funcionalizar o fio de algodão e melhorar a aderência do nanocompósito. A AOG é composta por aminoácidos que estão interligados por diferentes tipos de ligações químicas, incluindo ligações de hidrogênio, ligações iônicas e ligações hidrofóbicas, permitindo a ligação com materiais orgânicos e inorgânicos por meio de interações hidrofóbicas (não polares) e hidrofílicas (polares) (MUTEE UR REHMAN *et al.*, 2021).

A AOG, um aglutinante até então não explorado na literatura científica para esse propósito, emergiu como um novo candidato entre os materiais orgânicos. Este material apresenta aplicações promissoras em dispositivos bioresistivos flexíveis de próxima geração, além de possuir propriedades ambientalmente amigáveis. A composição da AOG inclui água (88,5%), proteína (0,5%), carboidrato (0,5%) e outros minerais (0,5%) (BOK *et al.*, 2017). Sua constituição proteica é composta por ovalbumina (54%), conalbumina (12%), ovomucóide (11%), lisozima (3,5%), ovomucina (2,5%), ovomacroglobulina (0,5%) e avidina (0,05%) (LI *et al.*, 2022).

A AOG pode ser facilmente obtida a partir de ovos sem qualquer síntese ou extração. O líquido AOG foi separado do ovo usando uma colher de malha de aço. O líquido AOG separado foi misturado com água deionizada em uma proporção de volume de 1:1. Em seguida, o processamento ultrassônico foi realizado na solução por 10 min à temperatura ambiente. A mistura final obtida foi seca a 60 °C durante 48 h. Após seca a AOG foi triturada mecanicamente e peneirada até se obter um pó fino como mostra a Figura 37.

Figura 37 – Pó de albumina de ovo de galinha (AOG) desidratada.



Fonte: Autor (2024)

3.6 PREPARAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO DECORADO COM NANOCOMPÓSITO

Neste estudo, um fio de algodão (TEX – 164; diâmetro - 0,5 mm) foi usado para a impregnação com Nanocompósitos de rGO@OM. Inicialmente, o fio foi lavado com acetona e água destilada para remoção de quaisquer impurezas e seco em estufa por 24 horas a 60 °C. A fim de melhorar aderência do nanocompósito, uma funcionalização do fio de algodão com albumina de ovo de galinha (AOG) foi realizada, no qual o fio de algodão foi embebido em uma solução de água deionizada e 0,5% em peso de AOG e agitada suavemente por 30 min à temperatura ambiente. O fio revestido com AOG resultante foi então seco sob uma capela de exaustão por 2 horas e lavado com água deionizada para remover quaisquer moléculas residuais de AOG.

Os fios recobertos com AOG foram revestidas com os nanocompósitos usando o método de imersão e secagem (*dip and dry*) (KOÇANALI; VAROL, 2021). A dispersão de nanocompósito usada durante os ciclos de imersão e de secagem foi preparada da seguinte forma: 100 mg de pó do nanocompósito foi misturado com 20 mL de etanol 70% e sonicado por 10 minutos. O fio de algodão é suavemente imerso na dispersão por 10 minutos com agitação suave para permitir a automontagem eletrostática do nanocompósito nas superfícies das fibras de fio revestidas com AOG e seco em um forno (80° C) imediatamente. O ciclo foi

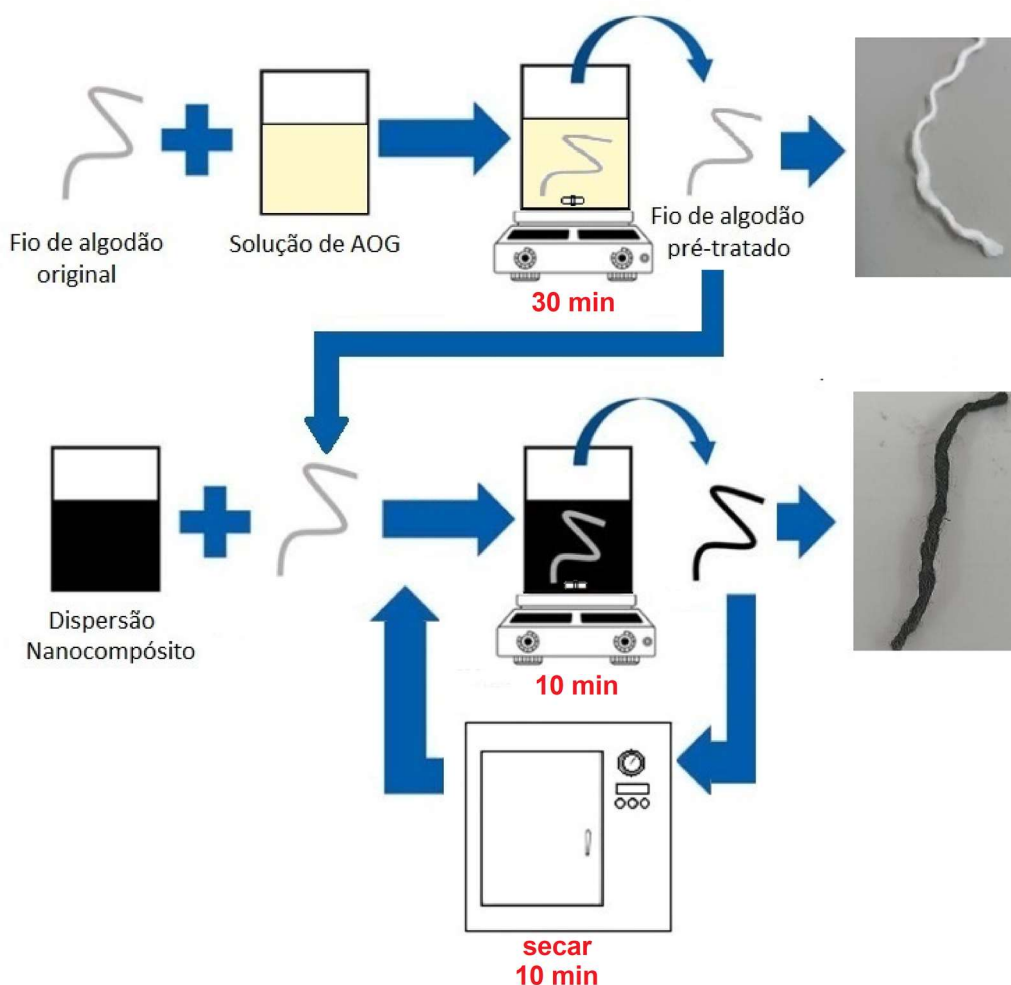
repetido da mesma maneira até se obter um fio condutor ou até alcançar a condutividade desejada. A Figura 38 mostra o método de preparação de fios decorados de nanocompósitos de grafeno e óxido metálico.

O fio de algodão funcionalizado não revestido e o fio revestido foram pesados para calcular a proporção de revestimento usando a seguinte equação (KOÇANALI; VAROL, 2021):

$$\text{Razão de Revestimento (RR)} = \frac{w_f - w_c}{w_c} \times 100 \quad (12)$$

onde w_f é o peso do fio revestido após a conclusão dos ciclos de revestimento e w_c é o peso do fio de algodão antes do processo de revestimento.

Figura 38 – O método de preparação dos fios decorados com nanocompósitos.



Fonte: Adaptado de (ARAKAKI; OYA, 2019).

3.7 PREPARAÇÃO DE FIO DE ALGODÃO COM GRAFITE EXPANDIDO E ÓXIDO METÁLICO

Com o intuito de investigar a influência da escala nanométrica nas propriedades de condutibilidade e sensoriamento, desenvolvemos um compósito utilizando grafite expandido como matriz. Em contraste com os métodos convencionais de obtenção de grafeno, evitamos processos de esfoliação química ou mecânica para separar as folhas de grafeno. O principal objetivo deste estudo foi avaliar se a morfologia nanométrica impacta na condutividade e capacidade de sensoriamento do fio de algodão com o compósito. Para tal, depositamos partículas de óxido metálico nas estruturas em forma de "sanfona" presentes no grafite expandido, seguindo a mesma estratégia de síntese empregada para a obtenção dos nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxido metálico. Avaliamos a condutividade do fio revestido com o compósito para verificar o impacto do tamanho da matriz carbonácea nas propriedades elétricas dos fios revestidos.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Cada etapa de preparação tanto do óxido de grafeno quanto dos nanocompósitos, foi analisada por diferentes caracterizações espectroscópicas, térmicas e elétricas. Para essas análises foram utilizados os equipamentos e condições listados a seguir.

3.8.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas para as etapas de oxidação, redução do GO e síntese dos nanocompósitos foram obtidos através do difratômetro de raios-x Rigaku modelo SmartLab®, com fonte de raios-X de ânodo giratório de 9 kW de alto fluxo PhotonMax acoplada a um detector de semiconductor multidimensional 2D de alta resolução de energia HyPix-3000, localizado na Central Multiusuário do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os

difratogramas foram obtidos no intervalo de 5° a 90° com passos de 0,01° e velocidade de aquisição de 3°/min.

3.8.2 Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para análise da eficiência no processo de oxidação e redução do grafeno assim como as interações químicas entre as folhas de rGO e as nanopartículas de óxido metálico, foi utilizado equipamento FTIR modelo 4600 da Jasco, com acessório de refletância total ATR, no intervalo de número de onda 4000 a 500cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. Localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.

3.8.3 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais foram submetidos a técnica de microscopia eletrônica de varredura, usando-se o equipamento modelo TESCAN MIRA3 FEG-SEM, com uma tensão de 20 kV e aumento de até 200.000 vezes. As imagens foram realizadas na Microscopia do Departamento de Ciência de Materiais da Universidade Federal do Pernambuco.

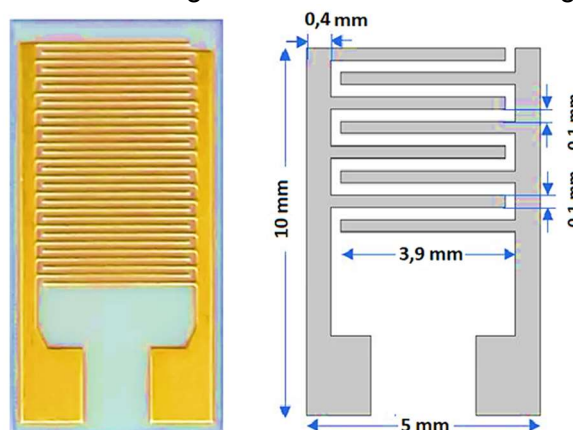
3.8.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Neste trabalho, essa técnica foi utilizada com o intuito de determinar qualitativamente a presença dos óxidos metálicos oriundos do tratamento hidrotérmico e/ou solvotérmico de síntese dos nanocompósitos, utilizando o microscópio TESCAN MIRA3 FEG-SEM acoplado com EDS Ultim[®] Max, pertencentes ao Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciência de Materiais da Universidade Federal do Pernambuco.

3.9 TESTE DE CONDUTIVIDADE DO NANOCOMPÓSITO

Para realizar os testes de condutividade do material sensor, utilizamos o esquema de testes de condutividade. Inicialmente, dispersamos 7 mg do nanocompósito seco em 2 mL de isopropanol por meio de ultrassom, durante 10 minutos. Em seguida, revestimos superficialmente os eletrodos interdigitados de substratos de alumina, com arranjos de ouro, conforme ilustrado na Figura 39, utilizando o método de *spin coating*. O processo de revestimento ocorreu a 1000 rpm durante 20 segundos. Posteriormente, aquecemos os substratos a 200 °C por 30 minutos em atmosfera de ar, com o intuito de estabilizar o sensor e remover o isopropanol. A medição da resistência foi realizada utilizando um Eletrômetro (Electrometer KEITHLEY 6517B), disponível no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN-UFPE).

Figura 39 – Parâmetros de geometria do eletrodo interdigitado utilizado.



Fonte: Adaptado de (JUN *et al.*, 2018).

3.10 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE AMOSTRAS DE FIOS

As resistências elétrica das amostras de fio foram medidas com um multímetro Fluke 83 III. As medições de resistência do fio foram realizadas em separações de incrementais em intervalos de 1 cm de 1 a 5 cm e a resistência elétrica média, R das medições registradas. É mais conveniente expressar a resistência elétrica em termos de resistência específica de massa, R_m , para fios e fibras têxteis (MORTON; HEARLE, 2008). Por definição, a resistência específica de

massa, R_m em $\Omega\cdot\text{g}/\text{cm}^2$ está relacionada à resistividade (ρ) normalmente usada em $\Omega\cdot\text{cm}$ pela seguinte relação:

$$R_m = \rho d \quad (13)$$

onde d é a densidade do material em g/cm^3 .

Para uma fibra ou fio têxtil, no entanto, é melhor representar a resistência específica de massa, R_m , em termos de densidade linear da fibra ou fio. Portanto, a resistência específica de massa, R_m em $\Omega\cdot\text{g}/\text{cm}^2$ de uma amostra arbitrária é dada pela relação:

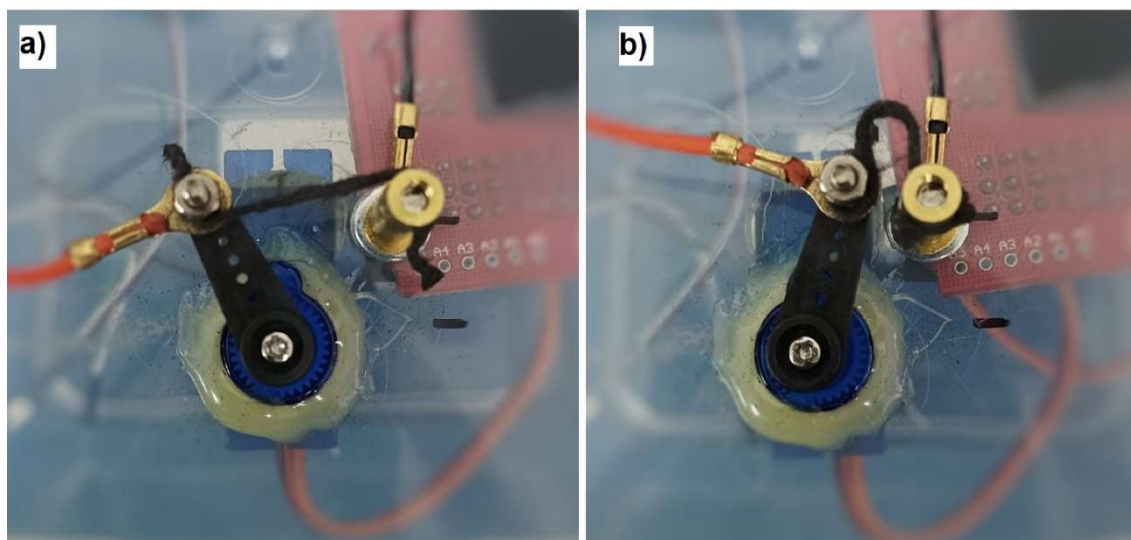
$$R_m = \frac{RNT}{l} \quad (14)$$

onde R é a resistência em Ω , l a distância entre as extremidades do corpo de prova (cm), N o número de extremidades do fio ou fibra e T é a densidade linear do fio ou fibra têxtil (g/cm).

3.11 TESTES CÍCLICO DE FLEXÃO

Como a invariância na condutividade elétrica de fios condutores sob várias condições é uma propriedade importante para eletrônicos vestíveis e flexíveis, medimos a condutividade por ciclo de dobra/flexão dos fio recobertos com nanocompósitos de rGO@OM. Para mostrar a estabilidade do fio contra flexão, preparamos um fio recoberto com rGO@OM com tamanho de 1 cm. Os testes de flexão foram conduzidos dentro de uma câmara com temperatura e umidade controlada usando um dispositivo de dobra de dois pontos personalizado e um sistema mecânico, como mostrado nas Figura 40. As medições da resistência do fio são de forma automática e instantânea através de um Arduino Nano e um *data logger* para armazenar as medições, como esquematizado no Apêndice A.

Figura 40 – Teste de dobra/flexão em dois estados: a) esticados; b) dobrado.



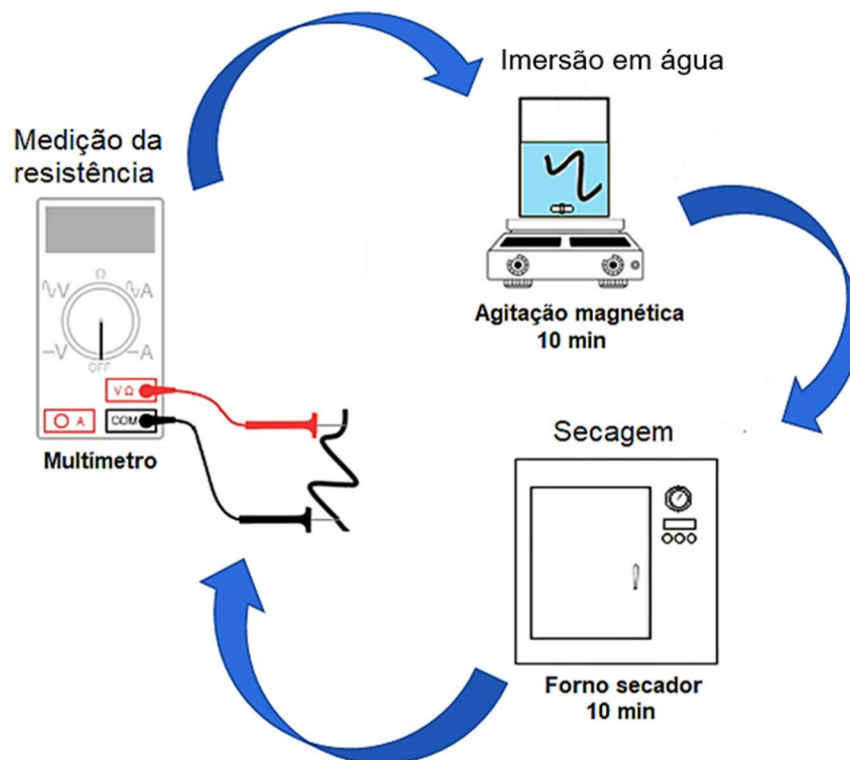
Fonte: O Autor (2024).

3.12 TESTE DE RESISTÊNCIA À ÁGUA

A durabilidade dos valores de resistência elétrica frente ao contato com água foi avaliada utilizando um béquer contendo água destilada. O fio de algodão revestido com nanocompósitos foi imerso no béquer e submetido à agitação por meio de uma barra magnética girando a 300 rpm. O procedimento de imersão e agitação foi repetido por 20 ciclos, cada um com duração de 10 minutos, conforme ilustrado na Figura 41. A resistência elétrica do tecido foi medida após cada ciclo.

Essa abordagem experimental foi adotada para investigar a resistência do fio revestido com nanocompósitos em condições simuladas de contato acidental com água. Os 20 ciclos de imersão e agitação em água, cada um com duração de 10 minutos, foram realizados para simular um contato prolongado e repetitivo do tecido com água, com o intuito de observar possíveis alterações na resistência elétrica ao longo dos ciclos.

Figura 41 – O método para o teste de durabilidade a imersão em água.



Fonte: O Autor (2024).

3.13 ANÁLISE DE DETECÇÃO DE UMIDADE RELATIVA

A resistência elétrica de determinados condutores não metálicos depende do seu teor de água, esse fenômeno é a base de um sensor de umidade resistivo. O grafeno e os materiais à base de grafeno têm uma resistência relativamente baixa que muda significativamente com a variação da umidade (LV *et al.*, 2019). Para testar a correlação entre resistência elétrica dos fios revestidos com nanocompósitos e a umidade relativa do ar, decidiu-se testar condições de umidade constantes dentro de recipientes herméticos através do uso de soluções aquosas saturadas de sais inorgânicos normalmente aplicadas na calibração de sensores de umidade (CARR; HARRIS, 1949). A intenção é ter vários níveis de umidade relativa de teste dentro de uma câmara climática a temperatura constante e com isso medir a resistência elétrica dos fios para cada nível. Para alcançar as condições necessárias, soluções salinas saturadas foram usadas para manter um valor definido de umidade relativa dentro de compartimentos selados.

As soluções saturadas aquosas utilizadas foram: cloreto de lítio (LiCl), nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), cloreto de magnésio (MgCl_2), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de bário (BaCl_2) para a obtenção da relação entre umidade e resistência elétrica dos fios revestidos. Estas soluções de sais saturados, quando colocados em recipientes fechados à temperatura constante geram umidades relativas estáveis de valores conhecidos, mostrados no Quadro 5 (CARR; HARRIS, 1949; GREENSPAN, 1977; YOUNG, 2007).

Quadro 5 – Soluções salinas e umidade relativa esperada a 24°C.

Sal	Umidade Relativa Esperada
LiCl	11%
MgCl_2	33%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	51%
NaCl	75%
BaCl_2	90%

Fonte: (GREENSPAN, 1977)

3.13.1 Determinação da curva *I-V* característica por umidade relativa

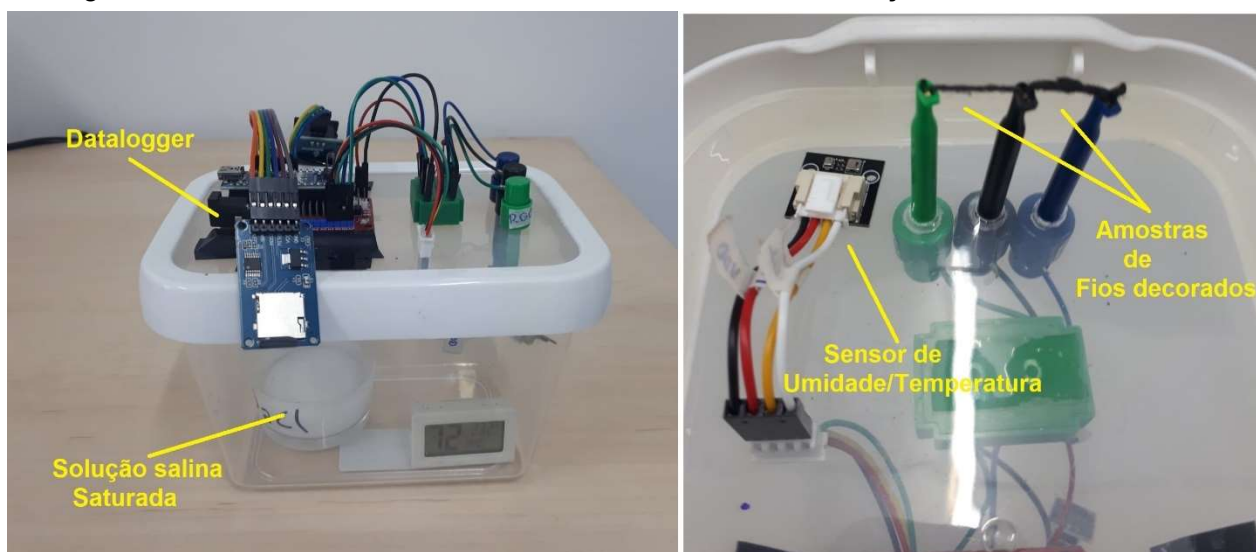
Para certificar a influência da umidade relativa do ar nas propriedades elétricas das amostras de fios revestidos, foram extraídas as curvas características corrente versus tensão (*I-V*) de amostras de fios de algodão revestido para cada umidade relativa do ar obtidas nas câmaras. Para extrair os pontos da curva *I-V* usou-se um Eletrometro (*Electrometer* KEITHLEY 6517B) - localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN-UFPE) segundo o esquema Apêndice B.

3.13.2 Teste calibração: Resistência *versus* Umidade Relativa

Foram realizados dois tipos distintos de testes: um teste com uma única solução salina saturada no recipiente, conforme mostrado na Figura 42, com o objetivo de calibrar as resistências das amostras em função da umidade relativa do ar e monitorar sua estabilidade ao longo de 24 horas, a uma temperatura constante de 24°C. O outro teste envolveu duas soluções salinas distintas, alternando-se por meio de um sistema automatizado que abre e fecha os recipientes vedados

contendo as soluções salinas, conforme esquematizado no Apêndice C, com o intuito de acompanhar o comportamento das amostras em resposta a variações cíclicas de umidade, também a uma temperatura constante de 24°C. Em ambos os casos, as medições da resistência do fio foram realizadas de forma automática e instantânea utilizando um Arduino Nano e um datalogger para armazenar as leituras.

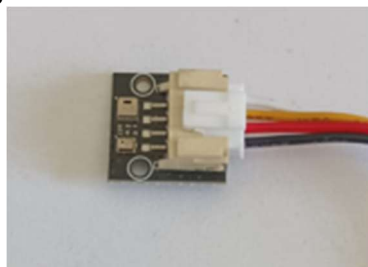
Figura 42 – Câmara de umidade constante com uma única solução salina saturada.



Fonte: O Autor (2024).

Os recipientes foram monitorados continuamente utilizando o sensor comercial de umidade e temperatura ASAIR AHT20 (Precisão típica: $\pm 2\%$ RH e $\pm 0,3$ °C) (ASAIR, 2021), como mostrado na Figura 43. Isso permitiu estabelecer uma relação entre a eficiência da solução salina em relação à umidade relativa desejada no recipiente e sua estabilidade ao longo do tempo.

Figura 43 – Sensor ASAIR AHT20.

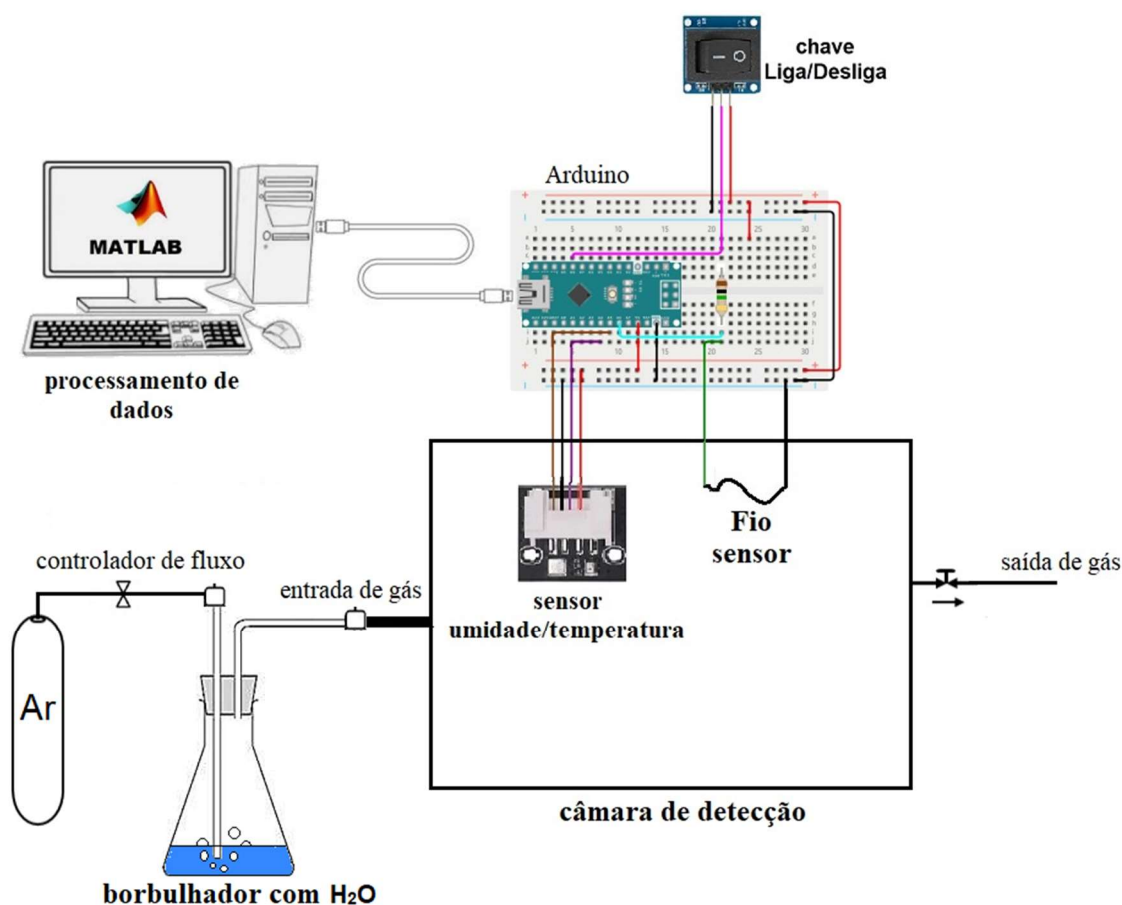


Fonte: O Autor (2024)

3.13.3 Teste de detecção de umidade relativa

O desempenho da detecção de umidade foi avaliado colocando o sensor em uma câmara contendo vapor de água (H_2O) e analisando a mudança na resistência elétrica em relação à variação da umidade relativa no interior da câmara. Essa umidade foi regulada através de uma válvula de fluxo. Para medir a mudança na resistência, utilizamos um Arduino Nano (microcontrolador ATmega328p). O equipamento consiste nos seguintes sistemas: sistema de distribuição de gás, borbulhador, câmara de exposição ao gás e sensores comerciais de umidade e temperatura. Todos esses componentes são controlados por um computador pessoal usando programas integrados com interfaces gráficas de usuário, conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44 – Configuração esquemática do teste de detecção de umidade.



Fonte: O Autor (2024).

3.14 TESTE DE DETECÇÃO DE GÁS

O desempenho de detecção de gás foi avaliado ao colocar o sensor em uma câmara onde foi introduzido gás H_2S . Este foi gerado no momento do teste por meio da reação entre FeS e HCl , mantendo a umidade relativa constante com um borbulhador contendo água. Como a obtenção direta do gás H_2S comprimido e seco não era viável, essa estratégia foi adotada. A análise envolveu a observação da mudança na resistência elétrica do sensor e sua correlação com a concentração de H_2S (em ppm), medida por um sensor comercial MQ136 (WINSEN, 2015), como mostrado na Figura 45.

Figura 45 – Sensor MQ136.



Fonte: O Autor (2024).

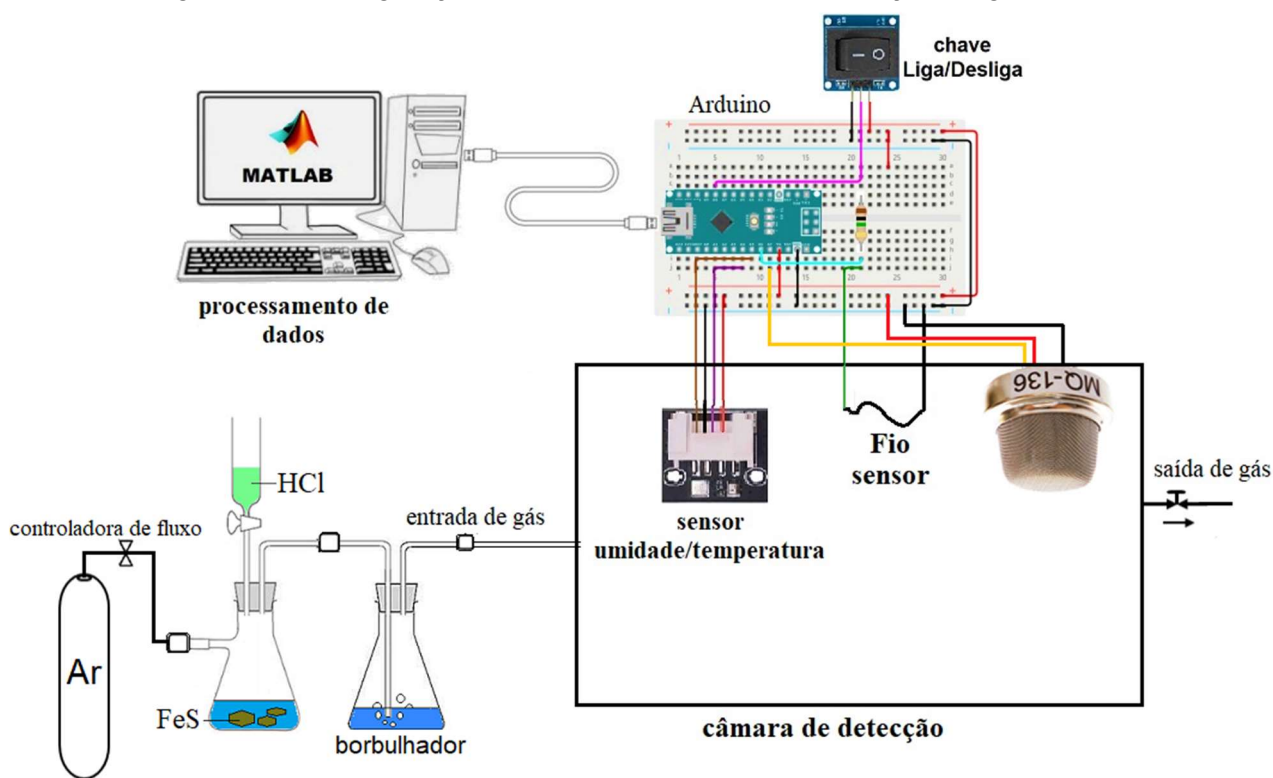
Para medir a mudança de resistência dos fios recobertos com nanocompósitos, foi utilizado um Arduino Nano (microcontrolador ATmega328p), que integra o aparelhamento eletrônico do sistema. O aparelhamento físico inclui diversos sistemas, como o sistema de distribuição de gás, a câmara de exposição ao gás, o borbulhador com água, sensores comerciais de leitura de umidade, temperatura e concentração do H_2S . Todo o processo é controlado por um computador pessoal através de programas com interfaces gráficas de usuário, conforme apresentado na Figura 46.

Essa abordagem experimental permite uma análise precisa e detalhada do comportamento do sensor em relação ao gás sulfídrico, ao mesmo tempo que mantém a umidade relativa controlada e monitorada durante as medições. A utilização do sensor comercial MQ136 fornece dados de referência para a

calibração e validação dos resultados obtidos pelos fios recobertos com nanocompósitos em teste.

Essa configuração experimental e a integração do aparelhamento fornecem um ambiente controlado e confiável para avaliar o desempenho do sensor em condições realistas de detecção de gás. Dessa forma, é possível obter informações valiosas sobre a sensibilidade, seletividade e resposta do sensor em relação ao H_2S , contribuindo para a sua aplicabilidade em diversas áreas, como monitoramento ambiental, segurança industrial e aplicações em saúde.

Figura 46 – Configuração esquemática do teste de detecção de gás.



Fonte: O Autor (2024).

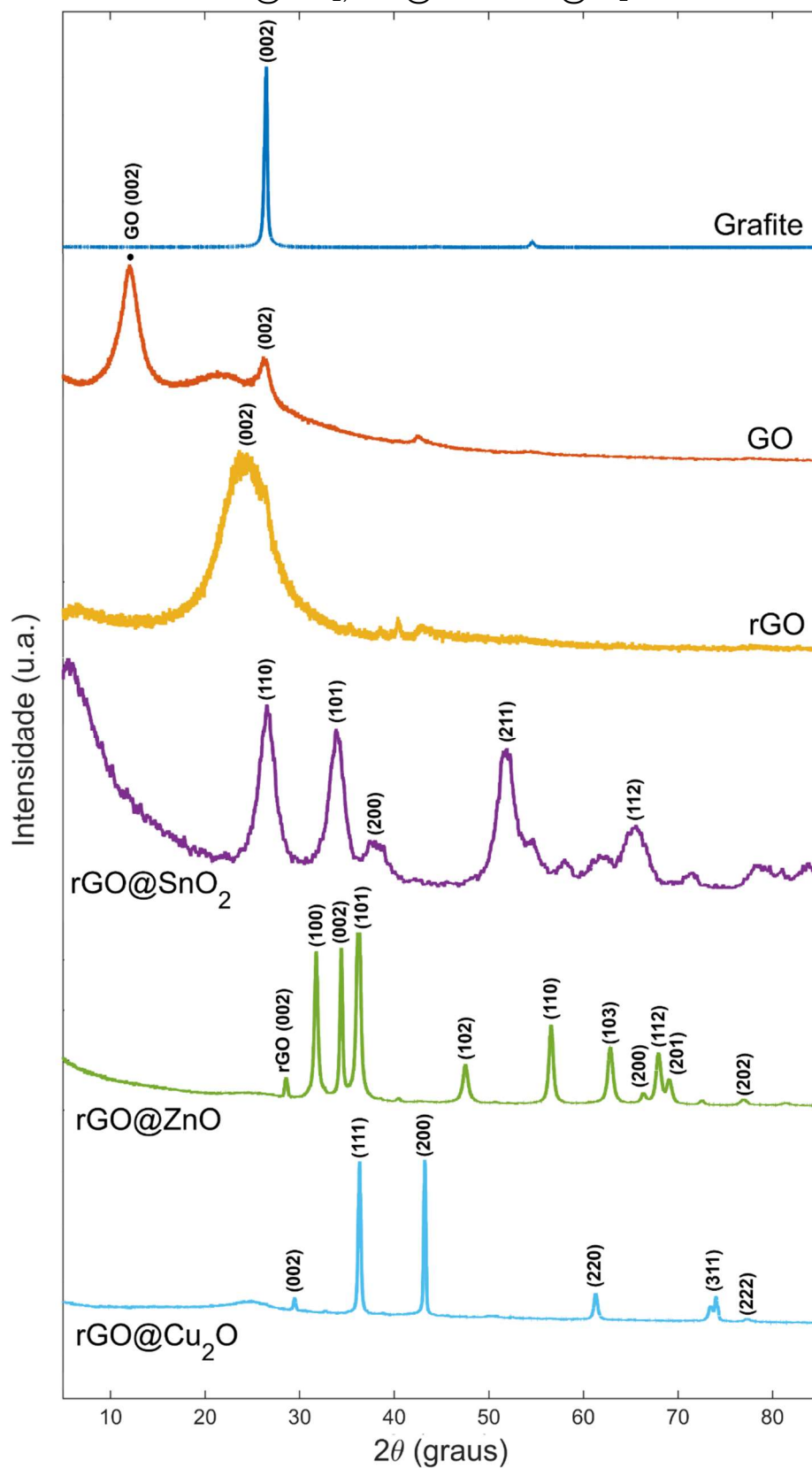
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A Figura 47 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) para o grafite, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido termicamente (rGO), nanocompósito rGO@SnO₂, nanocompósito rGO@ZnO e o nanocompósito rGO@Cu₂O. Os padrões de DRX foram medidos na faixa de 2 θ de 5° a 90° e revelam a presença de um pico de difração (002) com intensidade elevada em 2 θ = 26,5°, correspondente ao espaçamento interplanar (d_{002}) do grafite, que varia de 334,8 a 336 nm (JU *et al.*, 2010). Para o GO, o pico ocorre em 12,01°, indicando um aumento no espaçamento entre as camadas devido à presença de moléculas de água intercaladas e vários grupos funcionais resultantes da oxidação do grafite. Na literatura, o pico do GO (002) é encontrado nas proximidades de 11°, tipicamente variando entre 10° e 12° (EMIRU; AYELE, 2017; JU *et al.*, 2010). Após o tratamento de redução térmica, o rGO apresenta um pico de difração (002) em 2 θ = 23,62°, similar ao do grafite, devido à remoção das moléculas de água intercaladas e dos grupos oxigenados da superfície do GO. Um deslocamento para ângulos maiores indica uma menor quantidade de oxigênio no material (EMIRU; AYELE, 2017).

Para o nanocompósito rGO@SnO₂, vários picos fortes apareceram em 2 θ de 26,5°, 33,86°, 38,02°, 51,8° e 65,24°, correspondendo aos planos (110), (101), (200) e (211) dos cristais de SnO₂, conforme esperado para o óxido de estanho de acordo com a literatura (JIN *et al.*, 2016; MOHAN; MANOJ; PANICKER, 2019). No nanocompósito rGO@ZnO, os picos de difração foram observados em valores de 2 θ de 31,76°, 34,4°, 36,23°, 47,59°, 56,59°, 62,85°, 66,33°, 67,92°, 69,09° e 76,94°, correspondendo aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202) dos cristais de ZnO. Esses picos são semelhantes aos da estrutura hexagonal da wurtzita do ZnO encontrada na literatura (SARANYA; RAMACHANDRAN; WANG, 2016). No caso dos nanocompósitos rGO@Cu₂O, os principais picos de difração estão em boa concordância com o Cu₂O descrito na literatura, onde os cinco picos fortes, (111), (200), (100), (220) e (311), foram identificados (PAN *et al.*, 2018).

Figura 47 – Padrões de difração de raios X para grafite, GO, rGO, e nanocompósitos rGO@SnO₂, rGO@ZnO e rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

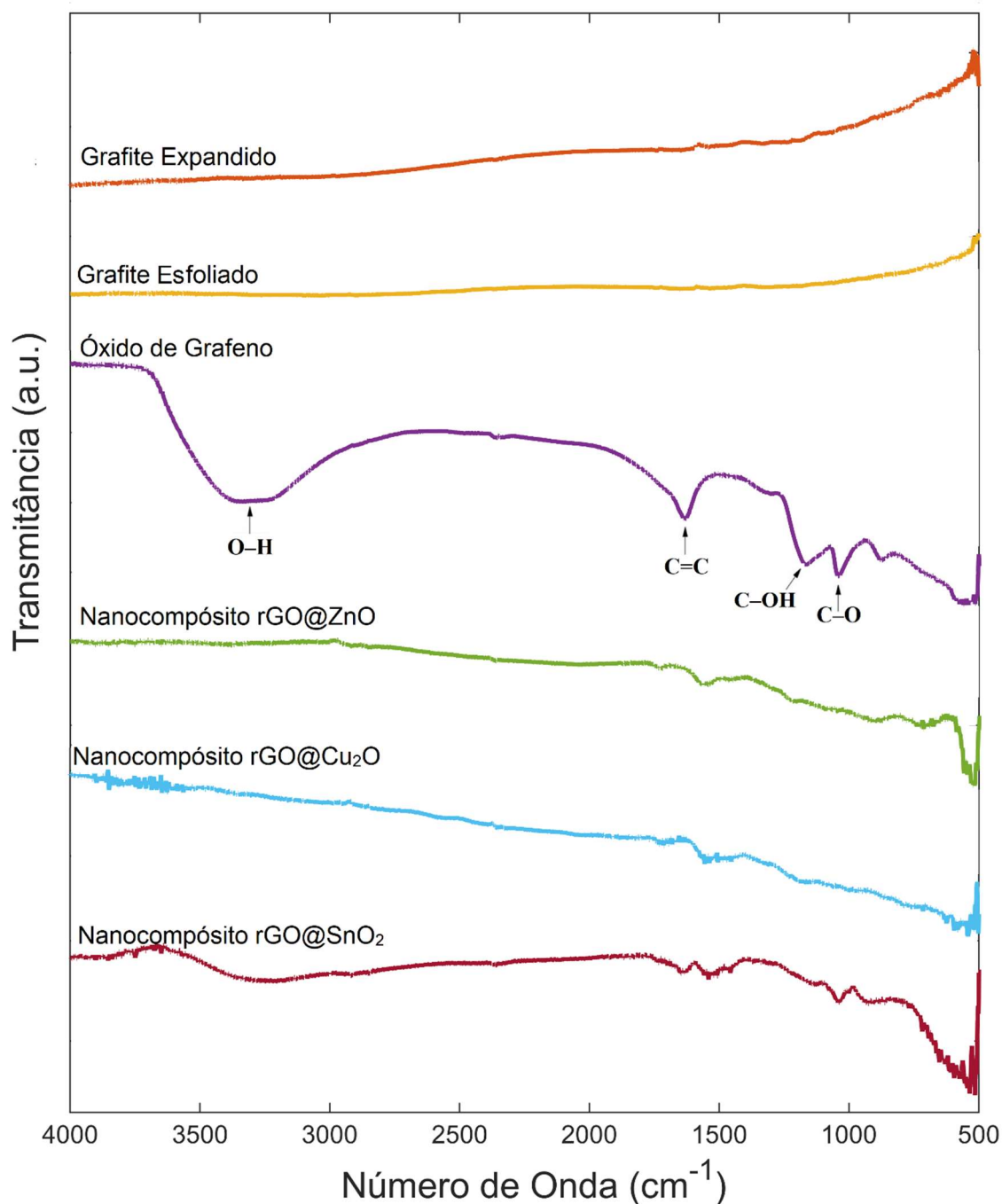
Os padrões de difração de raios X permitem a análise da estrutura cristalina dos materiais, monitorando mudanças na distância interplanar e na presença de grupos funcionais, os quais podem impactar nas propriedades condutoras e de detecção dos nanocompósitos. Vale destacar que os materiais obtidos foram consistentes com as expectativas comparativas da literatura, reforçando as conclusões e a confiabilidade das análises.

4.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Neste estudo, a espectroscopia FTIR foi utilizada para caracterizar as várias etapas - esfoliação, oxidação e síntese química por tratamento solvotérmico - na obtenção dos nanocompósitos hierárquicos de grafeno e óxidos metálicos, assim como o grafite intercalado utilizado como material de partida. O objetivo era observar as alterações ocorridas no grafite e identificar as mudanças relevantes em cada etapa do processo. Na Figura 48, é possível visualizar cada etapa, desde o grafite expandido até os nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxido metálico. Nas formas de grafite expandido e esfoliado, não há evidência de qualquer modo vibracional, o que indica a inércia química do grafite a granel (GALPAYA *et al.*, 2014).

No espectro do GO, a oxidação é confirmada pela presença de uma série de bandas relacionadas a modos de estiramento e deformação resultantes do processo de oxidação do grafite. É especialmente destacada a banda larga centrada em 3336 cm^{-1} , indicativa das vibrações de estiramento O–H do grupo carboxila, reforçando a confirmação da oxidação ocorrida. Além disso, outras bandas significativas são observadas, como aquela em 1630 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento no plano, relacionado à hibridação sp^2 (C=C) do carbono, e as bandas em 1164 cm^{-1} e 1043 cm^{-1} , referentes aos grupos C–O de epóxi e alcóxi, respectivamente (MARCANO *et al.*, 2010).

Figura 48 – Espectros FTIR das diferentes etapas da obtenção dos nanocompósitos.



Fonte: Autor (2024).

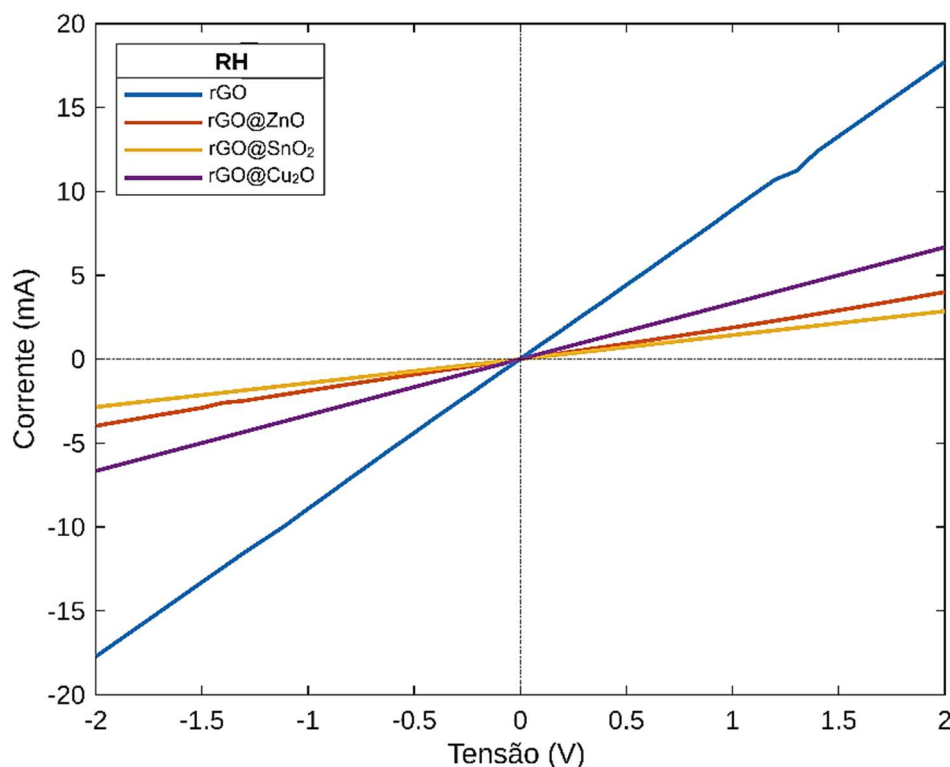
Após o tratamento hidrotérmico/solvotérmico, não são observadas evidências de bandas de absorção referentes a grupos funcionais, como OH, epóxido e C-O oriundos de grupos COOH, o que comprova a eficiência da redução do GO para rGO e a oxidação dos cátions metálicos dos sais por meio de uma reação redox. Além disso, a banda de absorção próxima a 500 cm^{-1} no rGO@ZnO é característica da vibração de estiramento Zn-O do ZnO (WU *et al.*, 2010). No

nanocompósito rGO@Cu₂O, a banda de absorção fraca na faixa de 600 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento Cu–O na fase Cu₂O (DENG *et al.*, 2012), enquanto a banda em 524 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento Sn–O, observada no espectro da amostra rGO@SnO₂ (ZHU; LI; CAO, 2013). Os picos em torno de 1575 cm⁻¹ presentes em todos os compósitos podem ser atribuídos à vibração esquelética das camadas de grafeno (WU *et al.*, 2010).

4.3 CONDUTIVIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS

As curvas de condutividade I-V, apresentadas na Figura 49, foram medidas à temperatura ambiente de 24°C e umidade relativa de 33% para as amostras de rGO, rGO@Cu₂O, rGO@SnO₂ e rGO@ZnO, as quais foram sintetizadas e depositadas nos eletrodos. Tanto o rGO quanto seus nanocompósitos com Cu, Sn e Zn funcionam como canais condutores, preenchendo e conectando uniformemente os eletrodos. Conforme previsto na literatura para o rGO e os nanocompósitos rGO@Cu₂O, rGO@SnO₂ e rGO@ZnO, esses materiais exibem curvas I-V lineares. Isso indica que o nanocompósito estabelece um bom contato ôhmico com os eletrodos, permitindo a avaliação precisa das características intrínsecas de detecção de gás (BONAVOLONTÀ *et al.*, 2021; JAYAWEERA *et al.*, 2015; RAMÍREZ-AMADOR *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2013). É importante notar que a resistência dos nanocompósitos é maior do que a do rGO, devido à interação entre o óxido de grafeno reduzido e os óxidos metálicos, que pode reduzir a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou lacunas), resultando em uma condutividade elétrica globalmente menor (KHUNE *et al.*, 2023; TAI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2014). Essa transição é refletida nas mudanças nas curvas I-V, confirmando o sucesso na formação dos nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxidos metálicos.

Figura 49 – Curvas I – V do rGO, rGO@Cu₂O, rGO@SnO₂ e rGO@ZnO sintetizados.



Fonte: O Autor (2024).

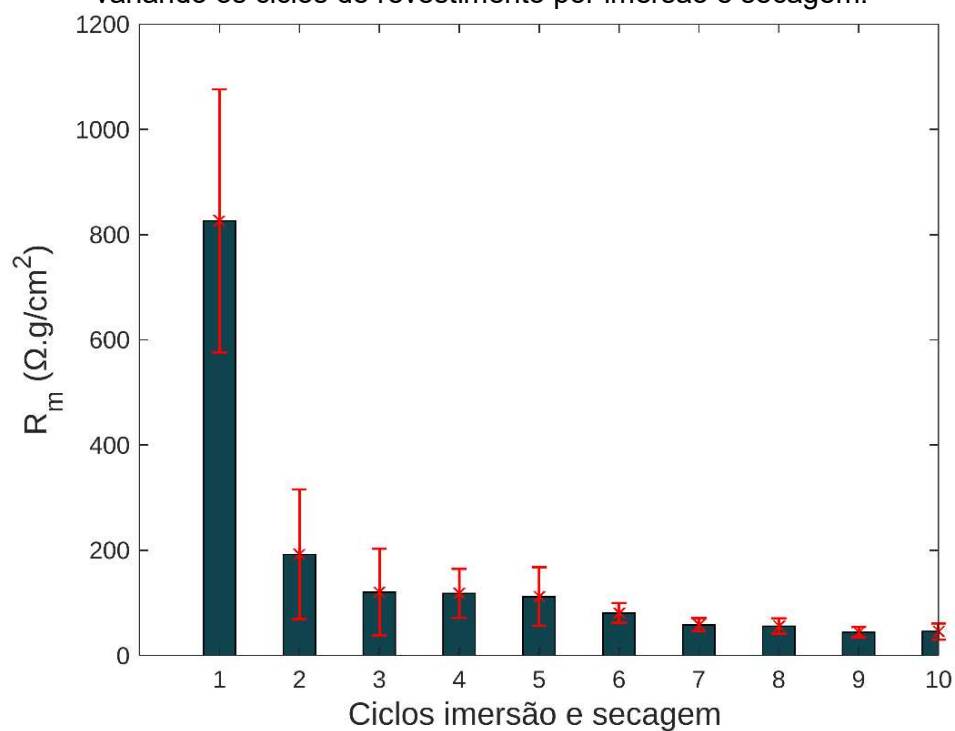
4.4 RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE AMOSTRAS DE FIOS

A preparação dos fios revestidos contendo rGO e os nanocompósitos rGO@Cu₂O, rGO@SnO₂ e rGO@ZnO foi realizada conforme detalhado na seção 3.6, e os testes de condutividade foram conduzidos de acordo com os métodos descritos na seção 3.10. O algodão sem tratamento prévio é considerado um isolante, uma vez que a resistência específica dos fios de algodão utilizados neste trabalho, antes do revestimento, estava além da faixa de medição do ohmímetro. No entanto, de acordo com Morton e Hearle (2008), a resistência específica dos fios de algodão a 65% de umidade relativa é de $10^{6,8} \Omega \cdot \text{g/cm}^2$. Tanto os fios pré-tratados com AOG quanto os fios revestidos com os nanocompósitos rGO@SnO₂ e rGO@ZnO não apresentaram nenhuma condutividade detectável pelo instrumento de medição utilizado, mesmo após várias tentativas de revestimento utilizando o método de imersão e secagem com diversas variações nos parâmetros (tempo de imersão e secagem). Embora os nanocompósitos rGO@SnO₂ e rGO@ZnO apresentem condutividade, como evidenciado na seção 4.3, ao revestirem os fios

de algodão não formaram uma rede condutora contínua. Devido a esse comportamento, os fios de algodão pré-tratados com AOG e revestidos por esses nanocompósitos não apresentaram condutividade detectável. Por conta do comportamento isolante dos fios revestidos com nanocompósitos rGO@SnO₂ e rGO@ZnO, não foi possível utilizar esses materiais em nosso trabalho.

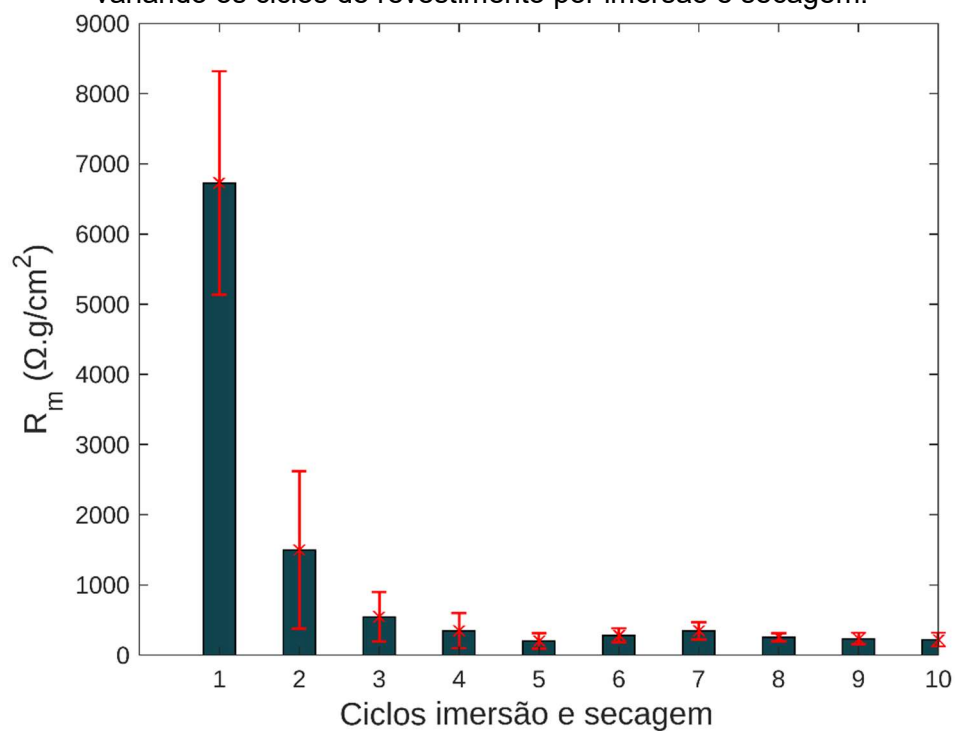
Por outro lado, observou-se condutividade nos primeiros ciclos de imersão e secagem tanto para o rGO quanto para o nanocompósito de rGO@Cu₂O, como demonstrado na Figura 50 e Figura 51, respectivamente. Nessas figuras, são apresentados os resultados das medições elétricas realizadas em várias amostras de fios revestidos com o rGO e com o nanocompósito de rGO@Cu₂O em diferentes ciclos de revestimento por imersão e secagem. Observa-se que a resistência específica de massa (R_m) dos fios revestidos diminui gradualmente à medida que os ciclos de revestimento por imersão são repetidos à temperatura ambiente. Isso ocorre devido à adesão de mais material ao fio, formando uma rede condutora contínua em todo o fio, o que proporciona alta condutividade elétrica. A partir do 8º ciclo de revestimento por imersão, a resistência específica é de $56 \pm 14 \text{ } \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ para o fio de rGO e $252 \pm 58 \text{ } \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ para o fio revestido com o nanocompósito de rGO@Cu₂O, sem apresentar alterações adicionais significativas nos valores de R_m . Esses valores encontrados indicam uma faixa de resistência específica típica de semicondutores ($10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ a $10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{g/cm}^2$) (RAJU; LI, 2022). Quando comparados em relação a quantidade de ciclos de revestimento, esses valores são significativamente superiores aos encontrados em estudos anteriores. Koçanalı e Varol (2021) relataram a necessidade de 90 ciclos de revestimento para diminuir a resistência específica do tecido revestido com rGO (inicialmente tratado com três ciclos de imersão e secagem) de $1,107 \text{ M}\Omega \cdot \text{g/cm}^2$ para $100,6 \text{ } \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ usando um processo simples de revestimento por imersão sem aglutinante, aplicado através do método de imersão e secagem. Ghosh *et al.* (2019) relataram a necessidade de 30 ciclos de revestimento para diminuir a resistividade do tecido de algodão pré-tratado com polivinilpirrolidona e revestido com rGO de $3,3 \times 10^{17} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ para $1,2 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

Figura 50 – Resistência específica de massa do fio de algodão revestido com rGO variando os ciclos de revestimento por imersão e secagem.



Fonte: O Autor (2024).

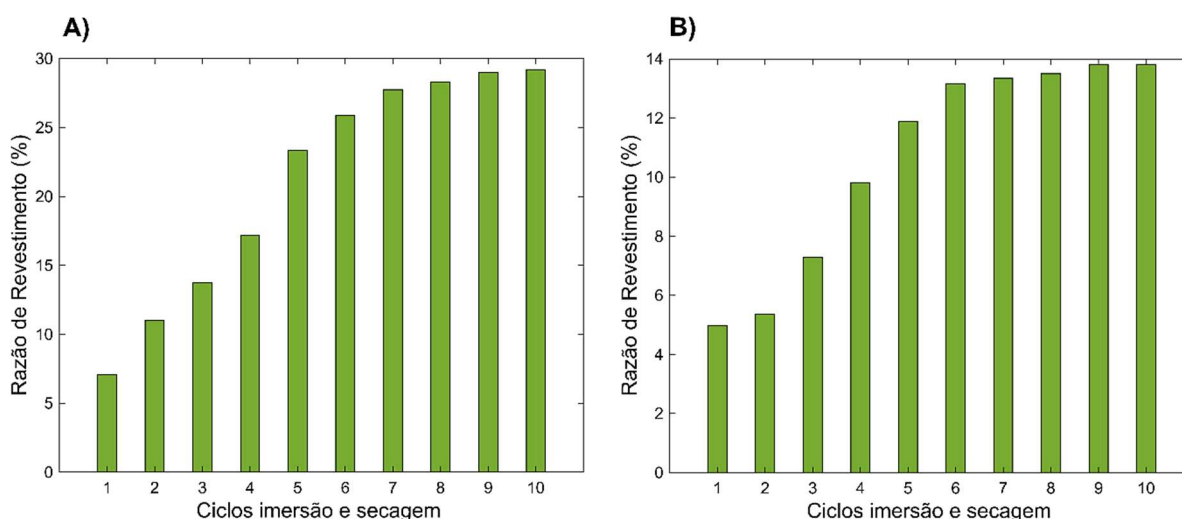
Figura 51 – Resistência específica de massa do fio de algodão revestido com rGO@Cu₂O variando os ciclos de revestimento por imersão e secagem.



Fonte: O Autor (2024).

Segundo os cálculos da taxa de revestimento (Equação 12), a quantidade de rGO@Cu₂O e de rGO no tecido de algodão aumenta consideravelmente à medida que mais ciclos de imersão e secagem são aplicados. Como evidenciado na Figura 52, o desempenho do revestimento mostra um rápido crescimento nos ciclos iniciais. Entretanto, após 8 ciclos, a taxa de aumento diminui, devido à redução do número de grupos de ligação de albumina no tecido de algodão e à aglomeração de flocos de rGO@Cu₂O e rGO na superfície dos fios de algodão.

Figura 52 – Razão de revestimento do A) rGO@Cu₂O e B) rGO no fio de algodão em função dos ciclos de revestimento.

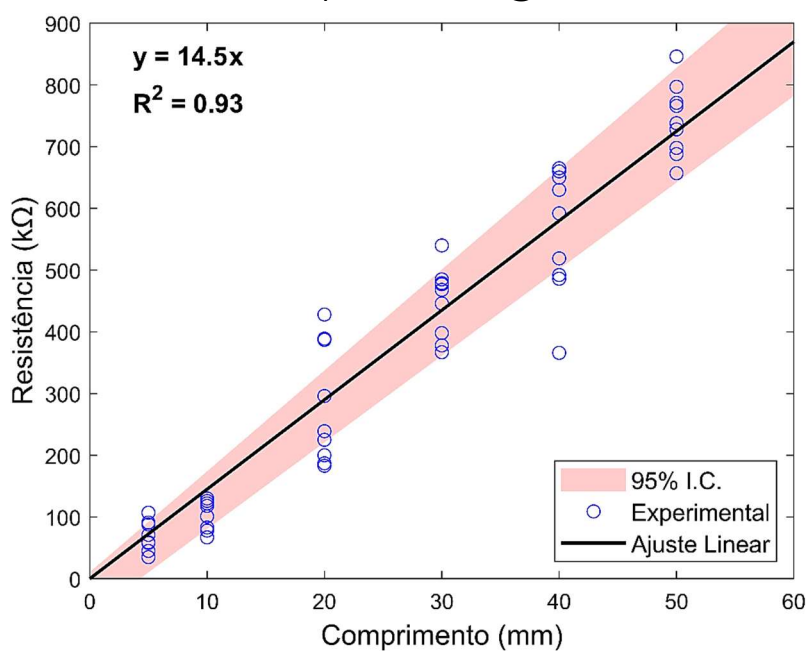


Fonte: O Autor (2024).

Para análise das propriedades elétricas foram produzidas 3 amostras de fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu₂O e mais 3 amostras de fio de algodão revestido com rGO para comparação. Todas as amostras foram submetidas a 6 ciclos idênticos de imersão e secagem. A resistência elétrica (em kΩ) contra o comprimento da amostra (em mm) é mostrada na Figura 53 e Figura 54, para os fios revestidos com rGO@Cu₂O e rGO, respectivamente. A resistência resultante é altamente correlacionada linearmente com o comprimento das amostras ($R^2 = 0.93$ e 0.91). Esses resultados indicam que os fios de algodão estão uniformemente revestidos, tanto pelo nanocompósito de rGO@Cu₂O quanto pelo rGO, ao longo de sua extensão e entre diferentes seções do fio. A inclinação desses gráficos lineares é a resistividade dos fios em kΩ/mm, determinadas como 14,5 para o fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu₂O e 8,28 para o fio de algodão revestido com rGO. Os dados das 54 medições da resistência

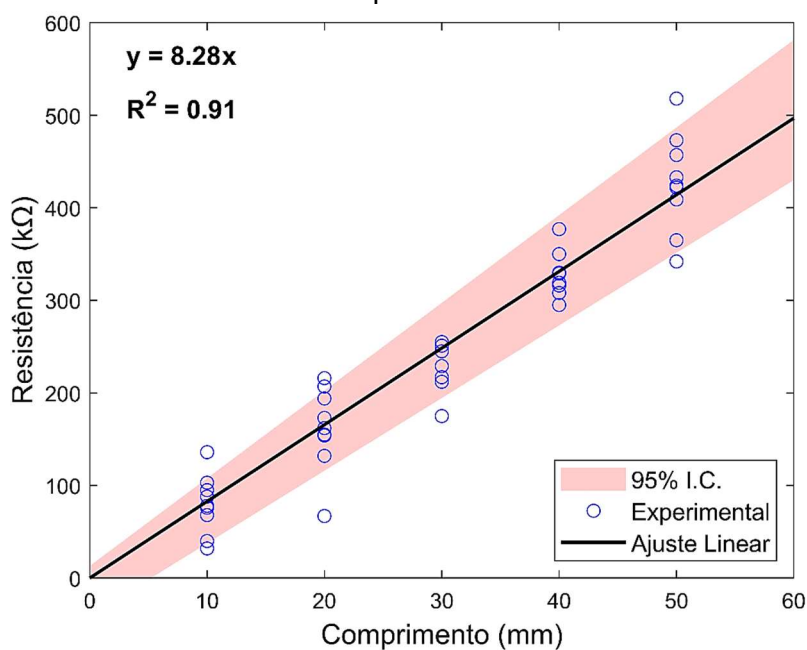
em função do comprimento das 3 amostras revestidas com rGO@Cu₂O e rGO foram coletados a uma temperatura ambiente de 24°C e umidade relativa de 50% e são apresentados no Apêndice D e Apêndice E.

Figura 53 – Resistência elétrica ao longo do comprimento do fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 54 – Resistência elétrica ao longo do comprimento do fio de algodão revestido com nanocompósito de rGO.



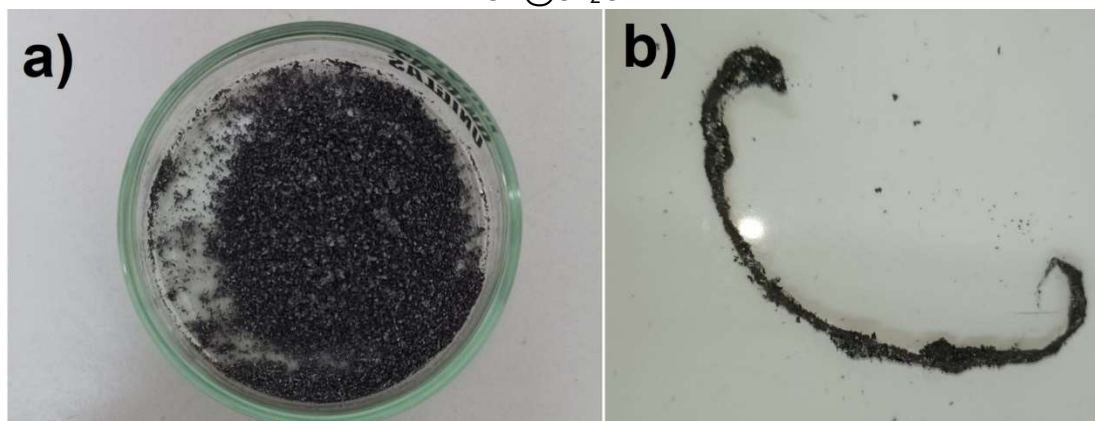
Fonte: O Autor (2024).

4.5 TESTE DA INFLUÊNCIA DA ESCALA NANOMÉTRICA

Com o intuito de aprofundar a investigação sobre os efeitos da escala nanométrica nas propriedades de condutibilidade e sensoriamento, desenvolvemos um compósito alternativo utilizando grafite expandido (GX) como matriz em substituição ao óxido de grafeno reduzido. Notavelmente, a particularidade deste compósito reside no fato de que o grafite expandido não foi submetido a processos de esfoliação mecânica (ultrassom) nem química (oxidação), evitando, assim, a formação da característica estrutura nanométrica do grafeno. Empregando o método solvotérmico detalhado na seção 3.4.2, conseguimos sintetizar um compósito denominado GX@Cu₂O, no qual as partículas de Cu₂O foram incorporadas à matriz de grafite expandido.

Uma vez produzido o compósito GX@Cu₂O, conforme representado na Figura 55.a, procedemos ao revestimento de fios com o compósito GX@Cu₂O, como ilustrado na Figura 55.b. Curiosamente, constatamos que esses fios revestidos com o compósito não demonstraram qualquer condutividade detectável por meio do instrumento de medição utilizado, mesmo após diversas tentativas de revestimento por imersão e secagem, variando parâmetros como tempo de imersão e secagem. Diante dessa ausência de condutividade, deparamo-nos com uma limitação, inviabilizando a continuação do estudo com os compósitos GX@Cu₂O. Isso ratifica que, para aplicação em sensores de gás com fios de algodão revestidos, a obtenção de condutividade elétrica do fio só é alcançável na forma de nanocompósito, ou seja, quando as folhas de grafeno estão esfoliadas. Tal fenômeno decorre da aderência de maior quantidade de material ao fio, resultando na formação de uma rede condutora contínua ao longo de todo o fio, o que, por sua vez, proporciona condutividade elétrica.

Figura 55 – a) Compósito de GX@Cu₂O; b) Fio de algodão recoberto com o compósito GX@Cu₂O.

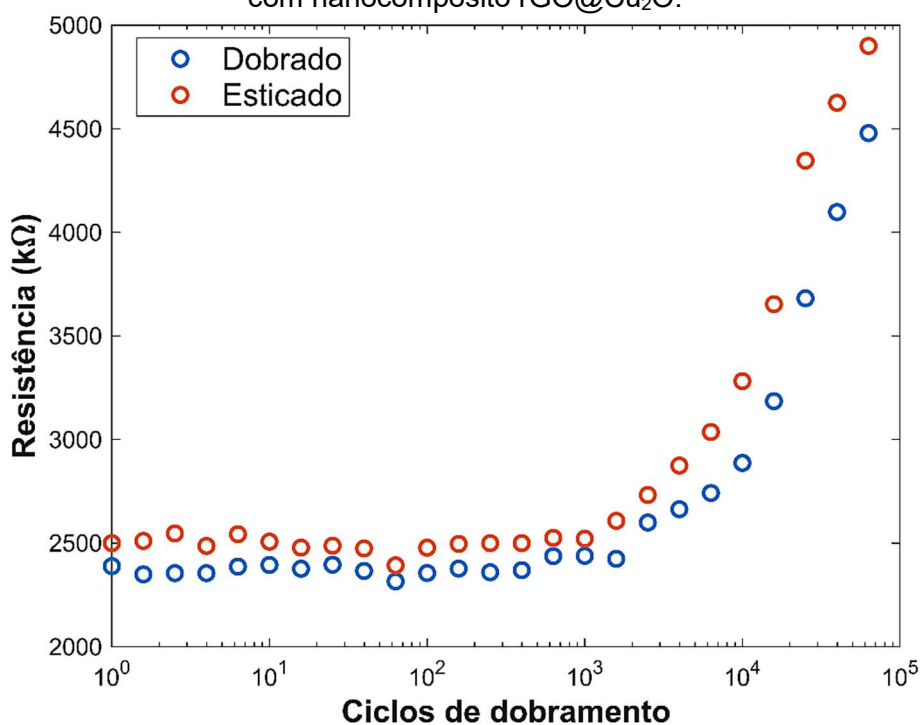


Fonte: O Autor (2024).

4.6 TESTES DE FLEXÃO

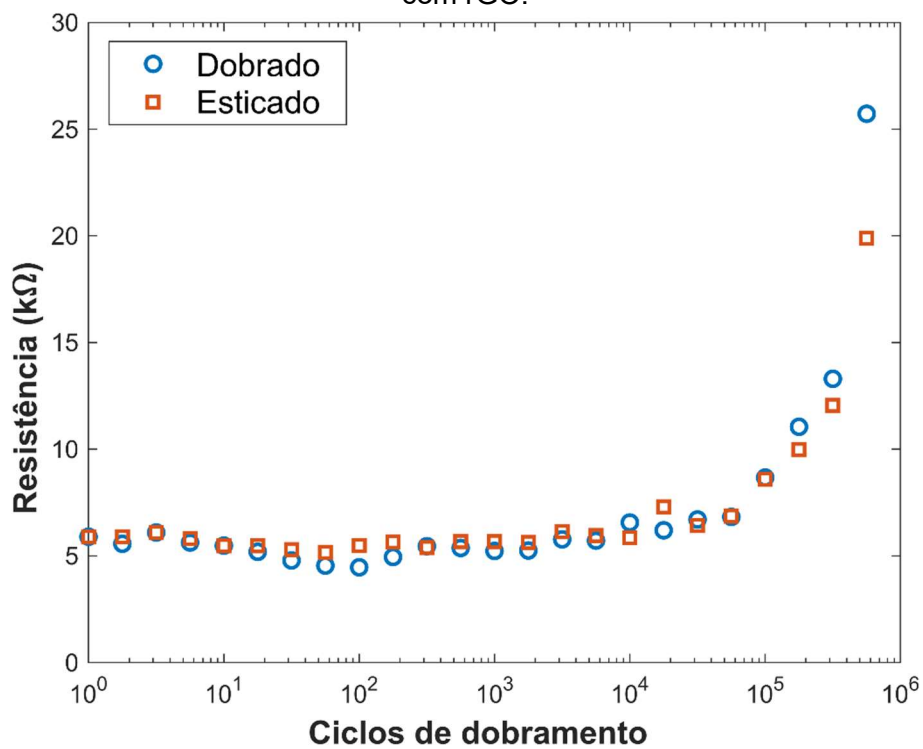
A flexibilidade mecânica desempenha um papel fundamental na confiabilidade e durabilidade de dispositivos eletrônicos utilizados em aplicações de eletrônicos flexíveis. Durante ciclos repetitivos de dobramento e estiramento (sem dobrar), avaliou-se a resistência elétrica de um fio de algodão revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O e outro fio revestido com rGO. Conforme ilustrado na Figura 56 e na Figura 57, a variação na resistência elétrica do fio revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O mostrou-se insignificante ao longo de 1000 ciclos de dobramento e 10000 para o fio revestido com rGO, apresentando um desempenho muito superior ao encontrado na literatura para tecidos de algodão sem tratamento prévio e revestidos com rGO (CAI *et al.*, 2017; KARIM *et al.*, 2017) e um comportamento semelhante aos tecidos de algodão pré-tratados com BSA e revestidos com rGO (YUN *et al.*, 2017). Além disso, observou-se uma diferença mínima na resistência do fio quando dobrado e esticado, mantendo-se praticamente constante durante todo o processo de dobramento. Esses resultados indicam uma forte aderência das estruturas do nanocompósito rGO@Cu₂O e do rGO à superfície das fibras de algodão, proporcionada pelo AOG, aumentando a resistência ao dobramento dos fios revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O e com rGO. Isso sugere que os fios pré-tratados com AOG e revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O possuem propriedades mecânicas sólidas, conferindo maior durabilidade e confiabilidade aos dispositivos eletrônicos flexíveis.

Figura 56 – Estabilidade da resistência elétrica durante ciclos de flexão para o fio revestido com nanocompósito rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 57 – Estabilidade da resistência elétrica durante ciclos de flexão para o fio revestido com rGO.

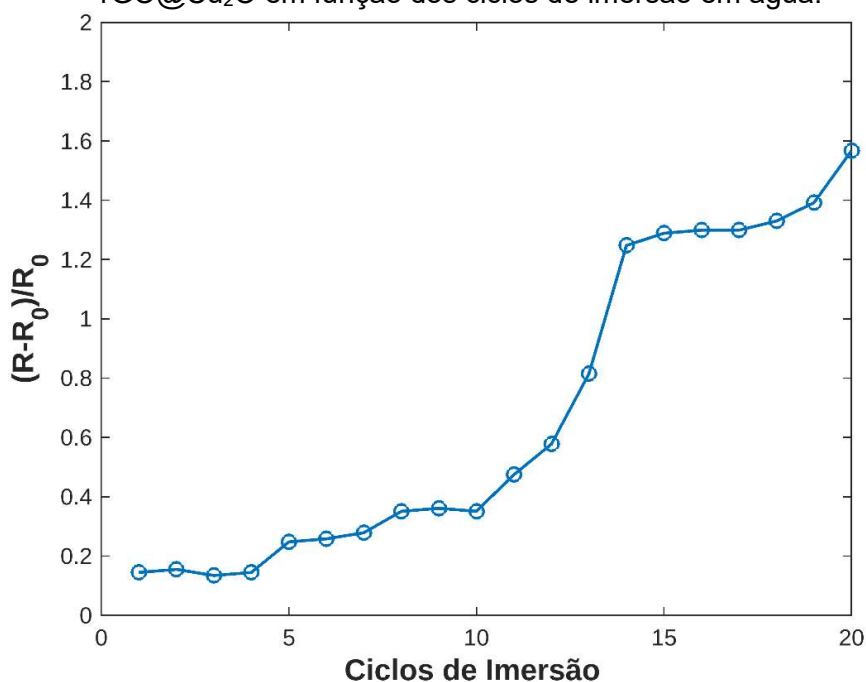


Fonte: O Autor (2024).

4.7 TESTE DE RESISTÊNCIA À ÁGUA

Para uma análise mais precisa da influência do contato acidental com água na resistência elétrica dos fios recobertos com o nanocompósito rGO@Cu₂O, adotamos como fator de análise a variação percentual da resistência elétrica $((R - R_0)/R_0)$, em que R_0 é a resistência elétrica antes do primeiro ciclo de imersão em água. Como observado na Figura 58, até a décima imersão, houve apenas um aumento de 40% na resistência. A partir da décima imersão, ocorreu um aumento significativo na resistência elétrica (120%) do fio revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O. Esse comportamento é muito superior ao observado por Karim *et al.* (2017), onde a resistência do tecido de algodão sem tratamento prévio e revestidos com rGO aumentou significativamente (90%) após o primeiro ciclo de imersão em água.

Figura 58 – Variação percentual da resistência elétrica do fio revestido com nanocompósito rGO@Cu₂O em função dos ciclos de imersão em água.



Fonte: O Autor (2024).

O aumento na resistência do fio de algodão após repetidos ciclos de lavagem deve-se ao aumento de áreas desprotegidas da fibra de algodão, devido à remoção dos flocos de rGO@Cu₂O não fixados da superfície do tecido. Embora o fio de algodão tenha permanecido preto, observamos que, quando imerso em água

repetidamente, as partículas do nanocompósito eram removidas do fio e precipitavam na água. Essa análise fornece informações valiosas sobre a durabilidade do fio revestido com nanocompósitos em relação ao contato acidental com água, sendo especialmente relevante para aplicações que exigem propriedades elétricas estáveis em condições adversas.

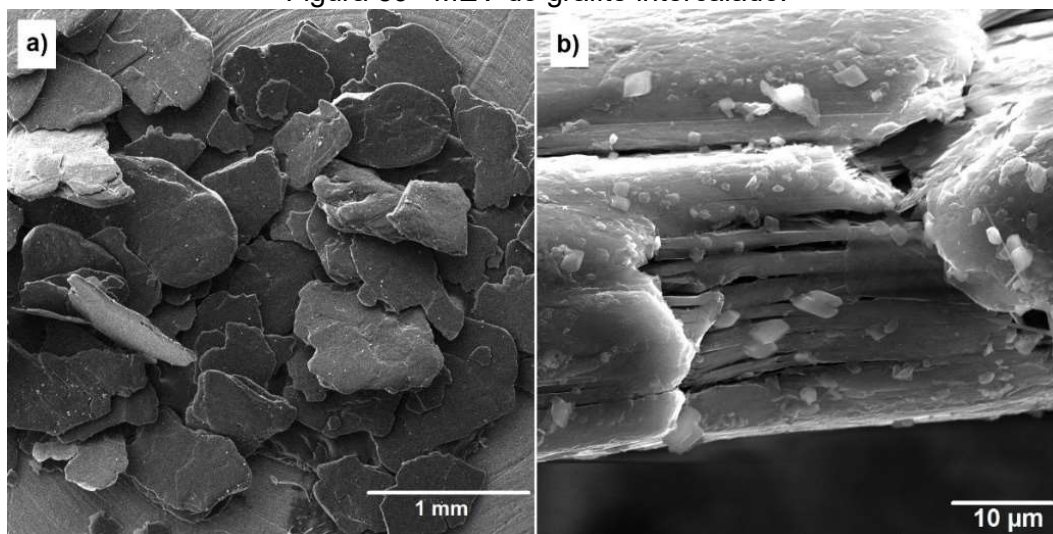
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o objetivo de obter informações sobre a formação do nanocompósito hierárquico e a presença do óxido de cobre nas folhas de rGO, bem como sua deposição nos fios de algodão revestidos com AOG, realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em todas as etapas do processo. Isso incluiu a obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite, bem como a impregnação nos fios de algodão com o nanocompósito sintetizado.

4.8.1 Microscopia eletrônica de varredura do GI

Na Figura 59 a) e b), é possível observar que o grafite intercalado apresenta uma estrutura floculada e aglomerados de placas de grafite, juntamente com pequenos cristais dos materiais intercalantes. Os materiais intercalantes desempenham um papel crucial no grafite intercalado. Eles são inseridos entre as camadas de carbono do grafite e atuam como agentes de expansão, permitindo a separação das placas de grafite. Durante a vaporização, os materiais intercalantes se decompõem em moléculas menores, criando pressão interna e causando a expansão das camadas de grafite.

Figura 59 –MEV do grafite intercalado.

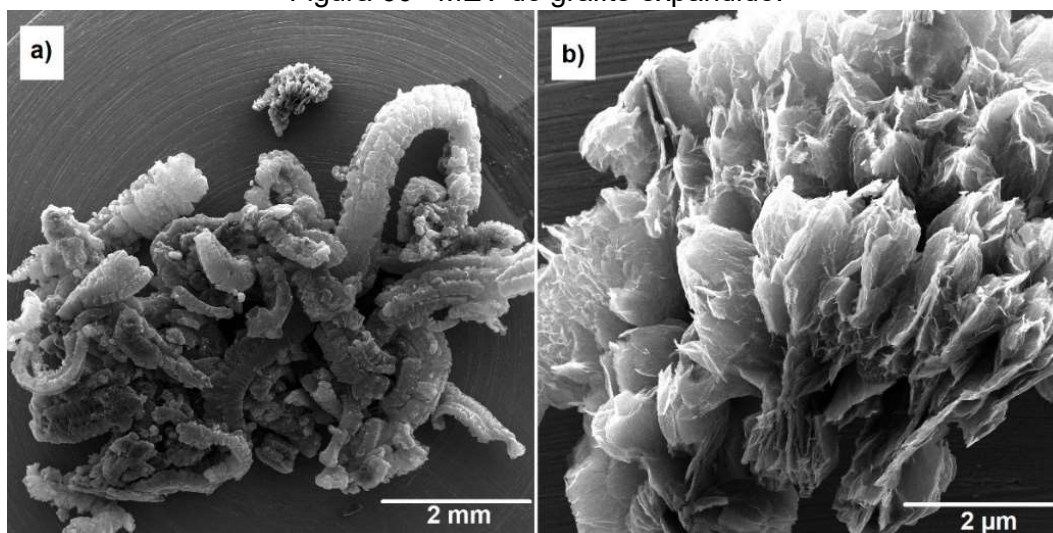


Fonte: O Autor (2024).

4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura do GX

De forma complementar, observa-se na Figura 60 que a estrutura floculada do GI, após ser submetido à radiação de micro-ondas por um curto período de tempo, é expandida em uma estrutura "sanfonada" de filmes quase transparentes. Durante o tratamento térmico, os componentes intercalantes são degradados com o aumento da temperatura, resultando em um aumento no espaçamento entre as placas de grafite contidos em cada floco de GI.

Figura 60 –MEV do grafite expandido.

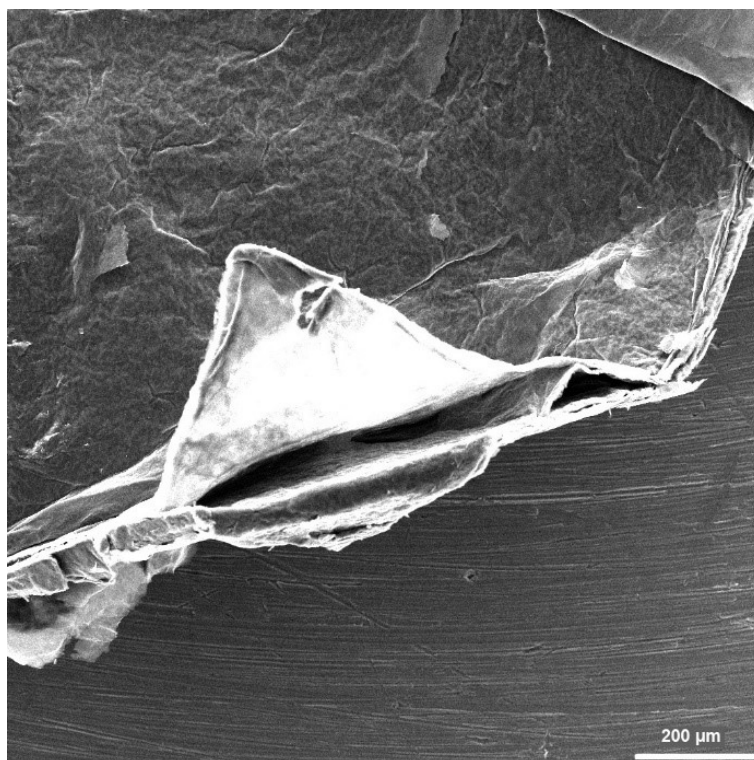


Fonte: O Autor (2024).

4.8.3 Microscopia eletrônica de varredura do GO

A Figura 61 apresenta imagens capturadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um filme de GO. Ao analisarmos as imagens, podemos observar folhas ou camadas de GO dispostas em sobreposição, formando filmes com textura enrugada e dobrada, apresentando bordas irregulares e amassadas, características da sua microestrutura em camadas. A presença de filmes, em vez de estruturas laminares (como é típico do grafite), sugere que o GO foi eficientemente esfoliado. Essa morfologia similar para o GO está em conformidade com relatos encontrados na literatura (LI *et al.*, 2014; VILLALOBOS; MARCO; YÁÑEZ, 2023).

Figura 61 –MEV do óxido de grafeno.



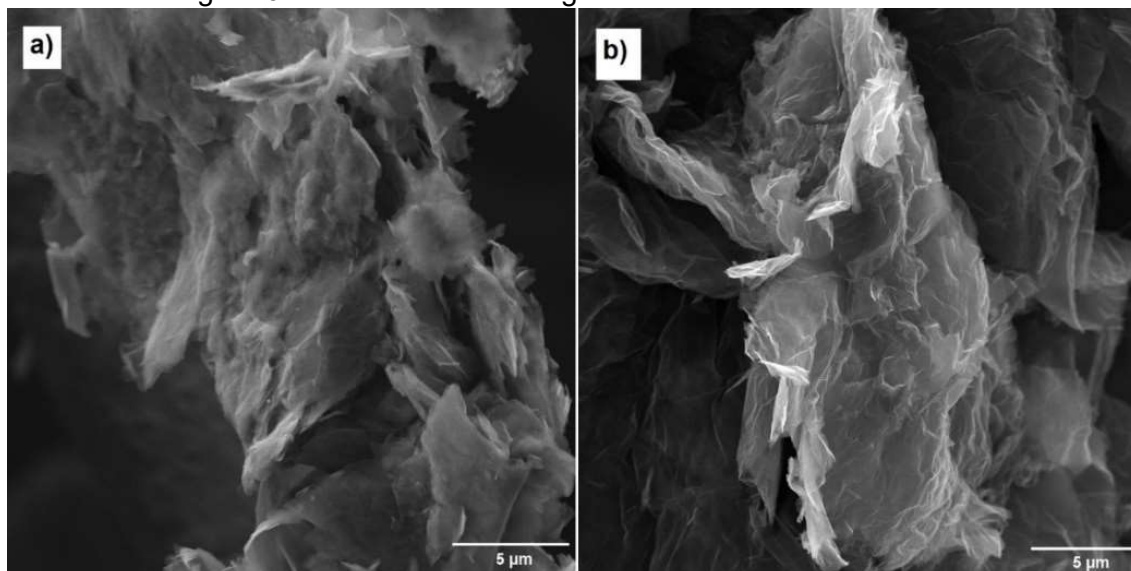
Fonte: O Autor (2024).

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura do rGO

A Figura 62 a) e b) apresenta imagens do rGO. Nessas imagens, é possível observar folhas finas de rGO enrugadas, sobrepostas ou torcidas, estando

intimamente associadas umas às outras. Essa estrutura formada por folhas desordenadas é característico do rGO.

Figura 62 – MEV do óxido de grafeno reduzido termicamente.

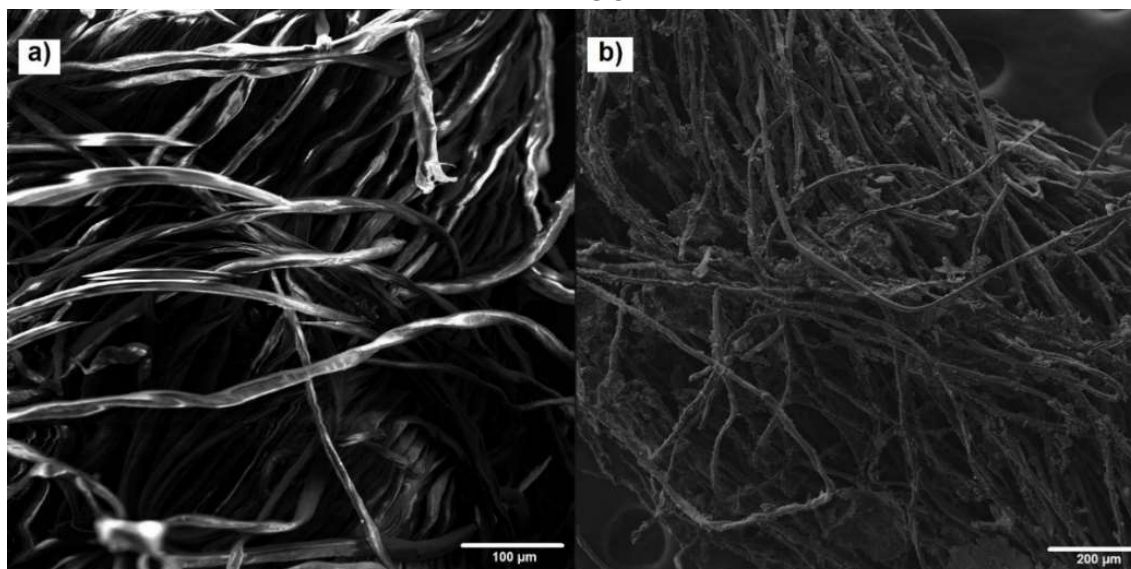


Fonte: O Autor (2024).

4.8.5 Microscopia eletrônica de varredura do fio de algodão com rGO

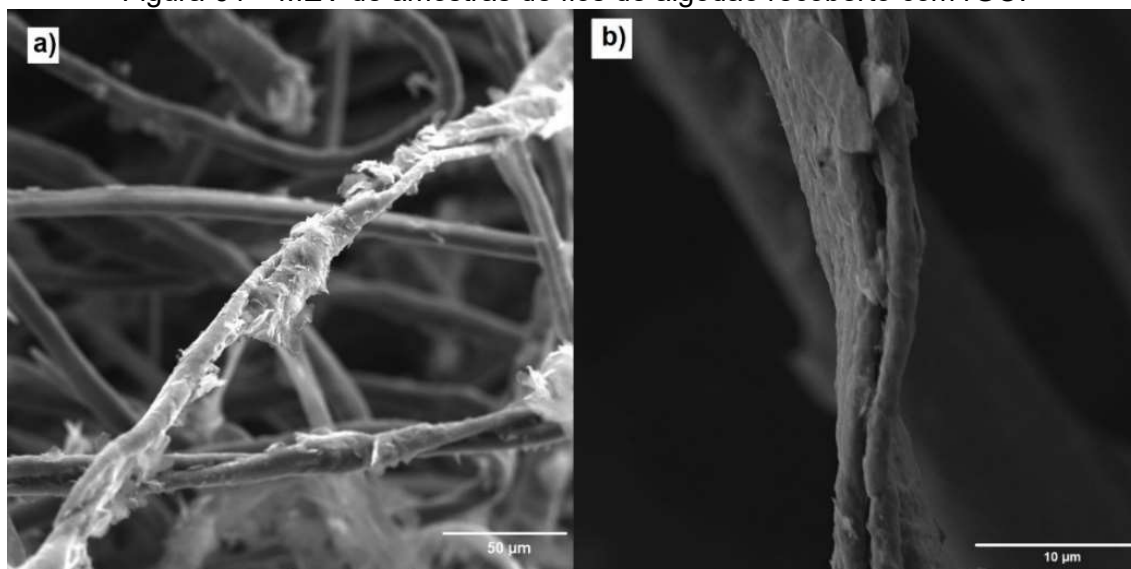
As imagens obtidas por MEV mostram o tecido de algodão recoberto com AOG e o tecido de algodão recoberto com rGO na Figura 63. O fio de algodão recoberto com AOG apresenta uma superfície limpa e lisa. No entanto, após o recobrimento com rGO, é possível observar uma aglomeração de flocos de rGO na superfície, juntamente com a condensação de fibras e o acúmulo de camadas de rGO. Ao ampliar a imagem (7690x) usando MEV, pode-se notar o desenvolvimento de rugas, ondulações e bordas das folhas de rGO na superfície do fio recoberto, o que indica claramente a formação da ligação entre o algodão e o rGO. Essas características são destacadas na Figura 64.

Figura 63 – MEV de amostras de fio de algodão: a) tratado com albumina; b) recoberto com rGO.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 64 – MEV de amostras de fios de algodão recoberto com rGO.



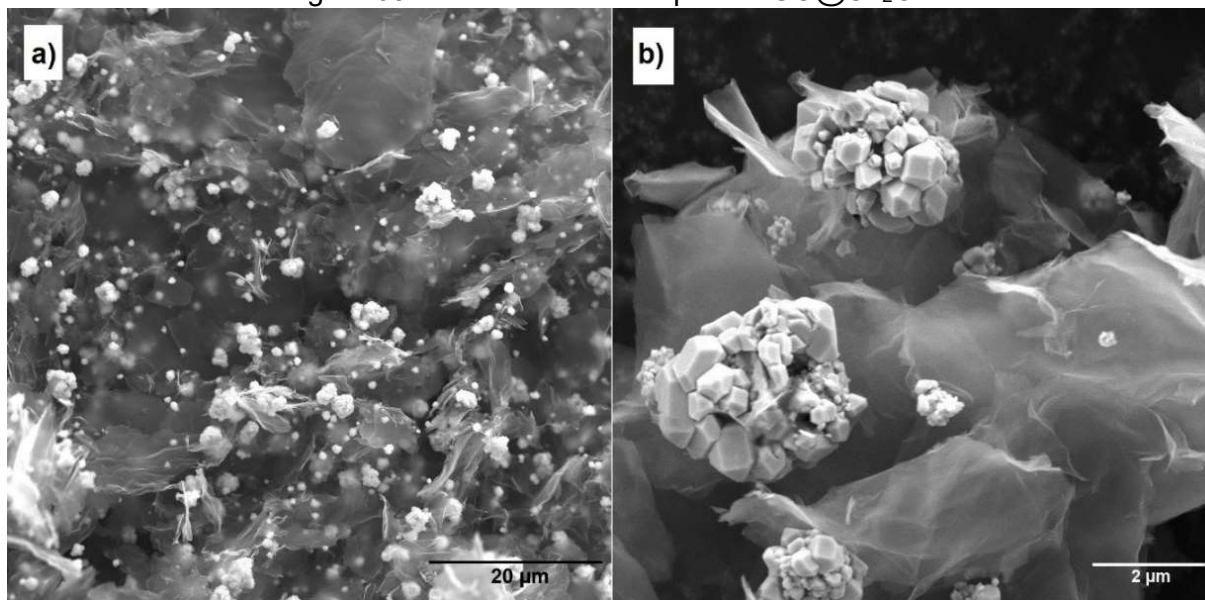
Fonte: O Autor (2024).

4.8.6 Microscopia eletrônica de varredura do rGO@Cu₂O

Na Figura 65 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do nanocompósito rGO@Cu₂O em diferentes ampliações. É claramente perceptível a presença das partículas de cristais de Cu₂O em todo o nanocompósito, as quais estão intimamente incorporadas na superfície das folhas

de rGO. No entanto, é importante ressaltar que ocorrem variações no tamanho, geometria, distribuição e agregação das partículas nas diferentes amostras.

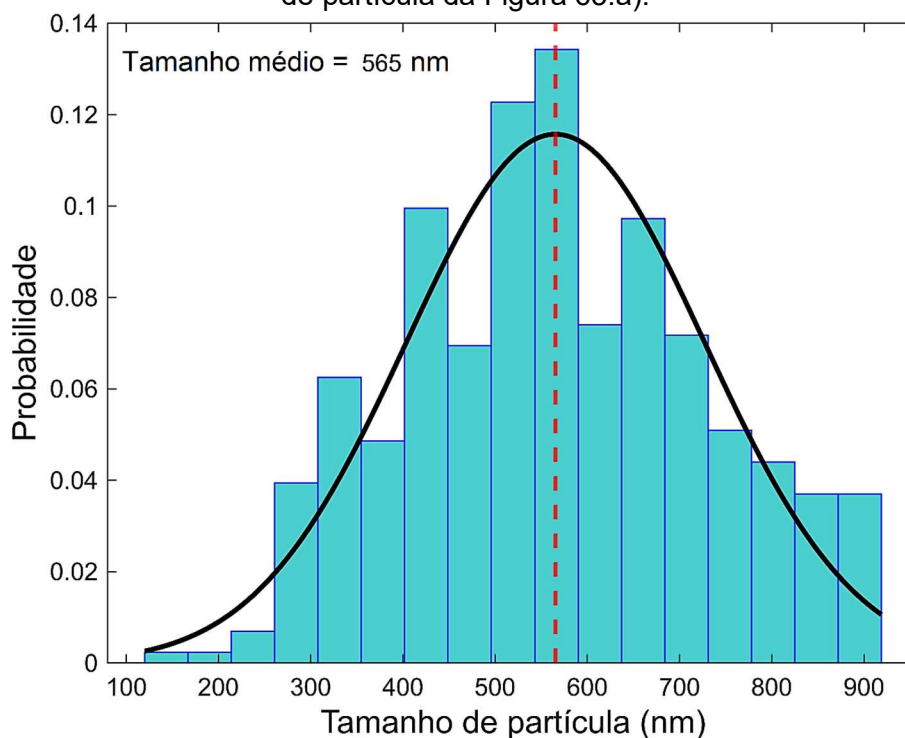
Figura 65 – MEV do nanocompósito rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Pela imagem, é possível observar que as partículas exibem uma morfologia esférica final decorrente da aglomeração de pequenos cristais poligonais. Utilizando o software *Image J*, foi realizada uma estimativa da distribuição e do tamanho médio das aglomerações de partículas. A Figura 66 apresenta o gráfico da distribuição de probabilidade das partículas de Cu₂O. O tamanho médio dos aglomerados foi estimado em aproximadamente 565 nm.

Figura 66 – Distribuição do tamanho de partículas calculado a partir dos dados de tamanho de partícula da Figura 65.a).

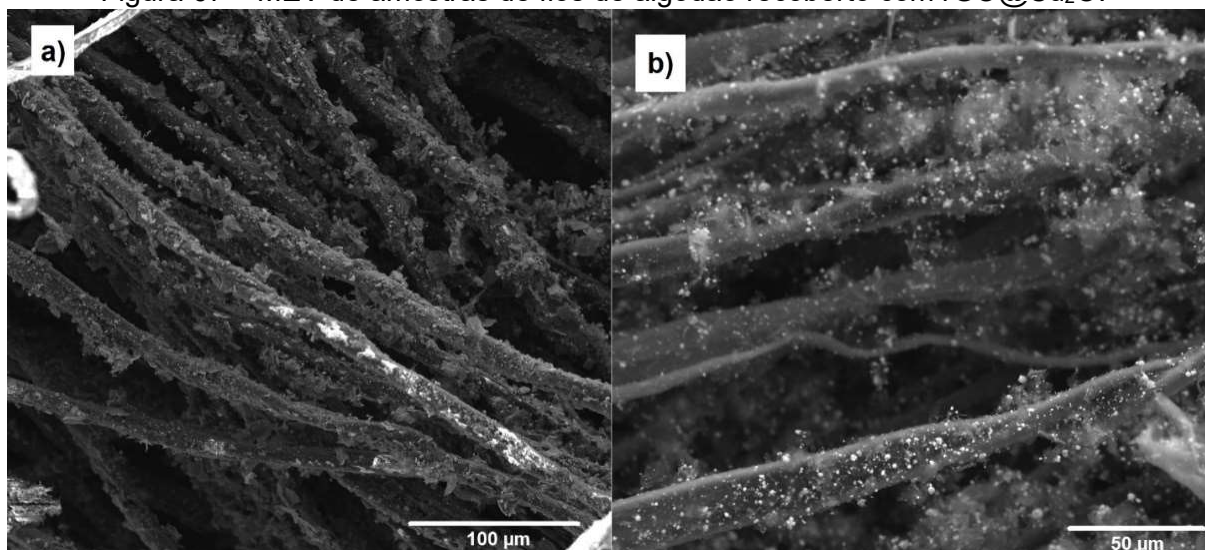


Fonte: O Autor (2024).

4.8.7 Microscopia eletrônica de varredura do fio de algodão com rGO@Cu₂O

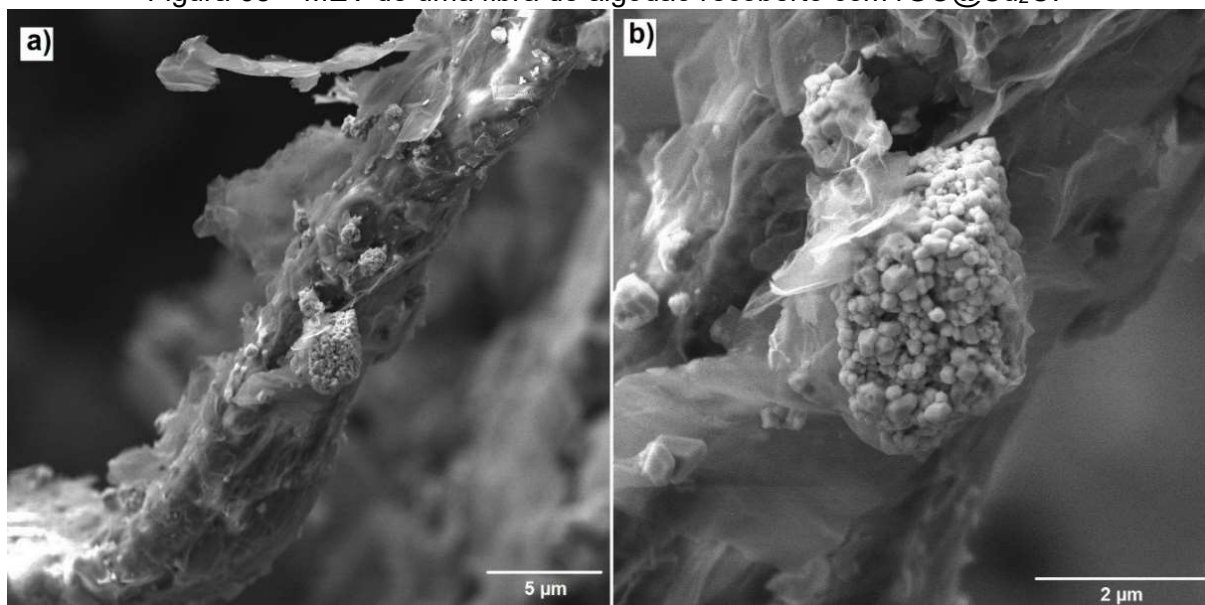
As imagens MEV das fibras de algodão revestidas com o nanocompósito rGO@Cu₂O e de uma única fibra de algodão coberta com rGO@Cu₂O estão apresentadas na Figura 67 e Figura 68, respectivamente. Nos fios com rGO@Cu₂O, é possível observar os flocos de rGO e a distribuição das partículas de Cu₂O. A aderência entre os flocos de rGO é considerada boa. Devido aos 6 ciclos de imersão e secagem do algodão na solução de rGO@Cu₂O, observou-se a presença de algumas folhas de rGO esfoliadas e sobreposições de folhas de rGO na superfície do tecido, garantindo uma boa conectividade, como é evidente na Figura 68. Isso pode ser atribuído ao fato de as folhas planas de óxido de grafeno reduzido, incorporadas nas fibras de algodão, terem sido comprimidas e dobradas durante o processo de redução pelo acetato de cobre, resultando em um aumento da energia superficial.

Figura 67 – MEV de amostras de fios de algodão recoberto com rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 68 – MEV de uma fibra de algodão recoberto com rGO@Cu₂O.



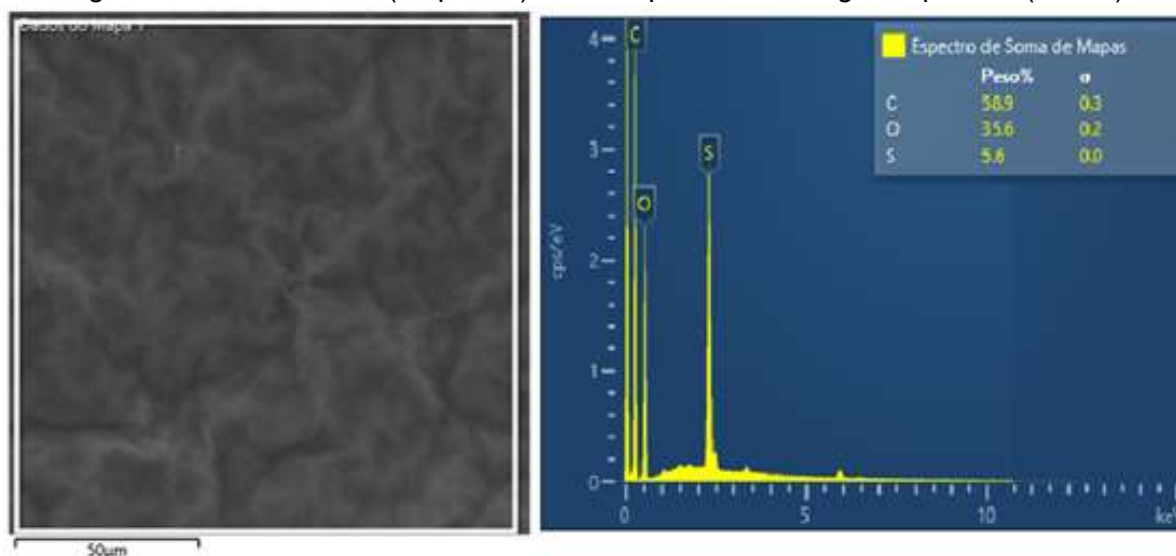
Fonte: O Autor (2024).

4.9 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As medidas de EDS tiveram por objetivo a análise química elementar das amostras de GO e rGO@Cu₂O, a fim de confirmar a formação de Cu₂O, assim como, identificar a presença ou não de contaminantes. Foram realizadas medidas de uma amostra de GO antes da síntese solvotérmica e do nanocompósito logo

após sua síntese. Na Figura 69 mostramos uma amostra de GO e seu respectivo espectro. A partir desse espectro, observamos que o GO não apresenta nenhum outro contaminante além do enxofre, que é proveniente da exfoliação química, provavelmente algum resíduo de ácido utilizado.

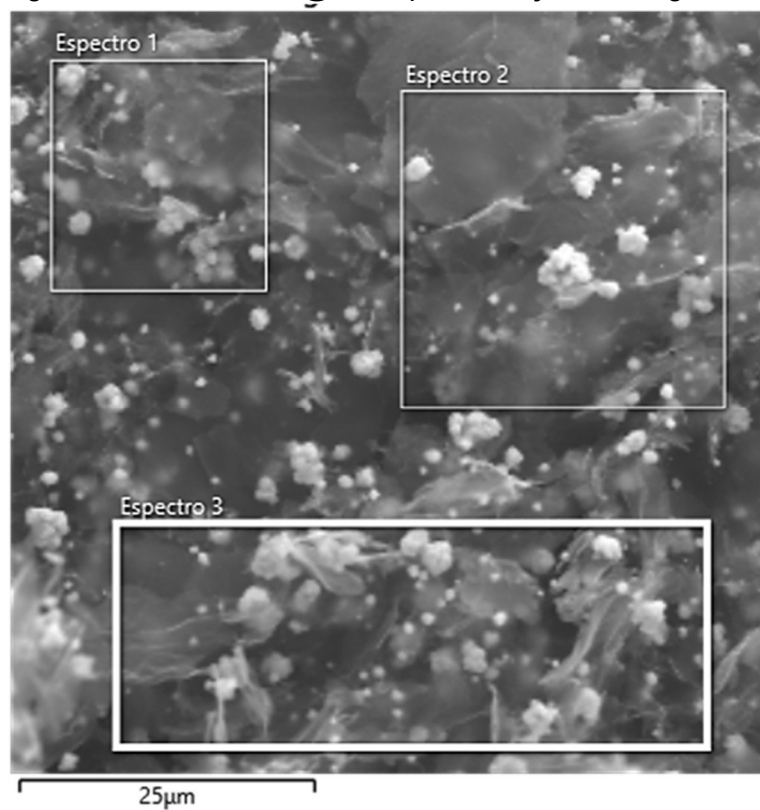
Figura 69 – MEV do GO (esquerda) e seu espectro de energia dispersiva (direita).



Fonte: O Autor (2024).

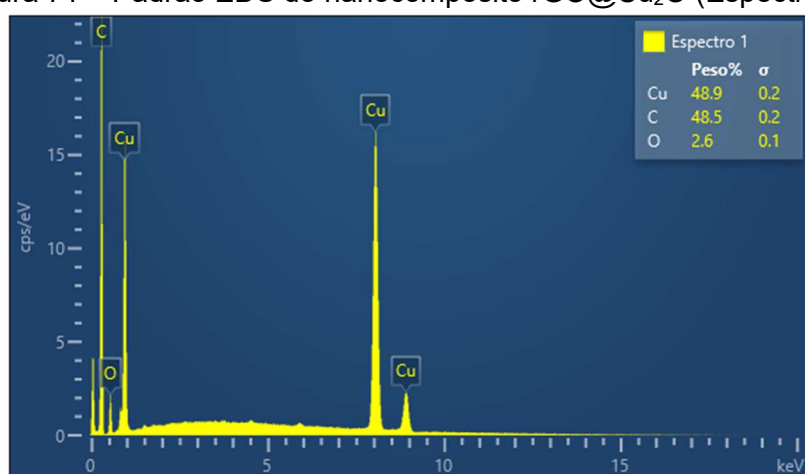
A partir do MEV presente na Figura 70, foram retirados três espectros EDS onde diferentes áreas foram focadas e os picos correspondentes são mostrados na Figura 71, Figura 72 e Figura 73, respectivamente, onde é possível visualizar os resultados das análises semiquantitativas em porcentagem de peso dos elementos químicos presentes nas três áreas distintas da imagem MEV da amostra de nanocompósito rGO@Cu₂O sintetizado pelo método solvotérmico descrito no item 3.4.2. Tanto Cu, O como C (do rGO) podem ser vistos no espectro EDS, confirmando a presença de microestruturas de Cu₂O. No caso do cobre, observou-se um pico referente ao orbital K de alta energia (8,04 keV) e outro pico referente ao orbital L de baixa energia (0,92 keV). Além disso, foi observado um pico combinado (8,96 keV) resultante da detecção simultânea dos orbitais K e L. A análise por espectroscopia de energia dispersiva do nanocompósito rGO@Cu₂O revelou que as quantidades de cobre e oxigênio presentes estavam dentro de valores aceitáveis, semelhantes aos encontrados na literatura (KIYANI *et al.*, 2020). Os detalhes dos valores do EDS do nanocompósito rGO@Cu₂O medidos em % em peso estão listados na Tabela 1.

Figura 70 – Imagem de MEV de rGO@Cu₂O para seleção das regiões de análise EDS.



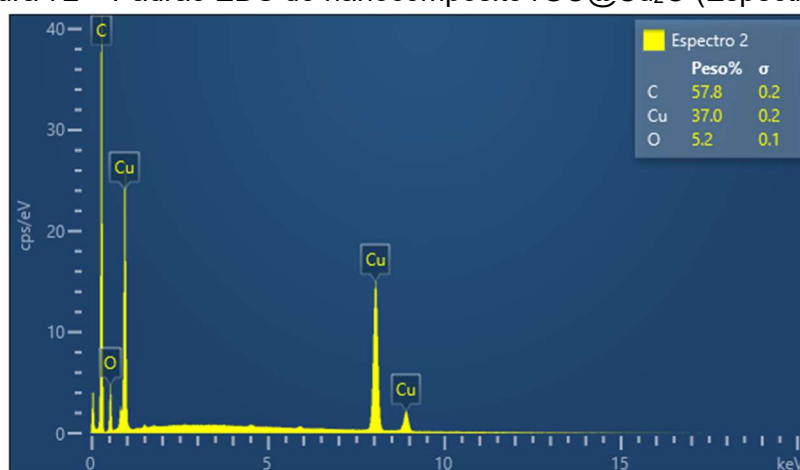
Fonte: O Autor (2024).

Figura 71 – Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu₂O (Espectro 1).



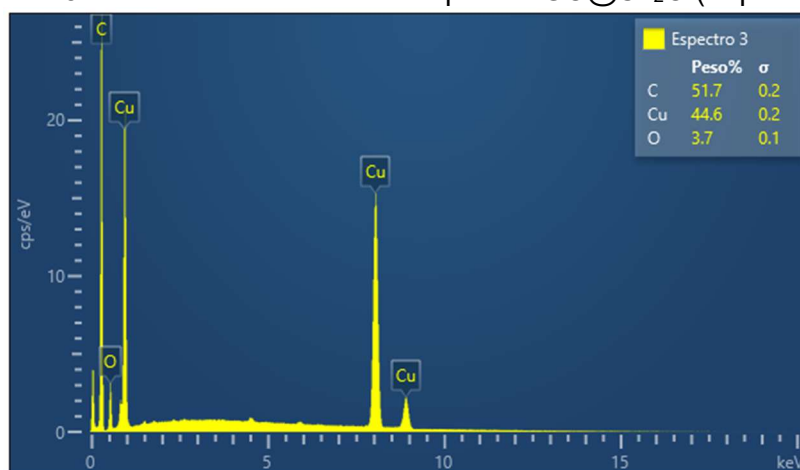
Fonte: O Autor (2024).

Figura 72 – Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu₂O (Espectro 2).



Fonte: O Autor (2024).

Figura 73 – Padrão EDS do nanocompósito rGO@Cu₂O (Espectro 3).



Fonte: O Autor (2024).

Tabela 1 – Relação de peso EDS do nanocompósito rGO@Cu₂O usando três espectros focados em três áreas distintas.

Nanocompósito	Carbono (C)	Cobre (Cu)	Oxigênio (O)
rGo@Cu ₂ O	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
Espectro 1	48,5	48,9	2,6
Espectro 2	57,8	37,0	5,2
Espectro 3	51,7	44,6	3,7
Média	52,7	43,5	3,8
Desvio	4,7	6,0	1,3

Fonte: O Autor (2024).

4.10 RESISTÊNCIA ELÉTRICA E UMIDADE RELATIVA

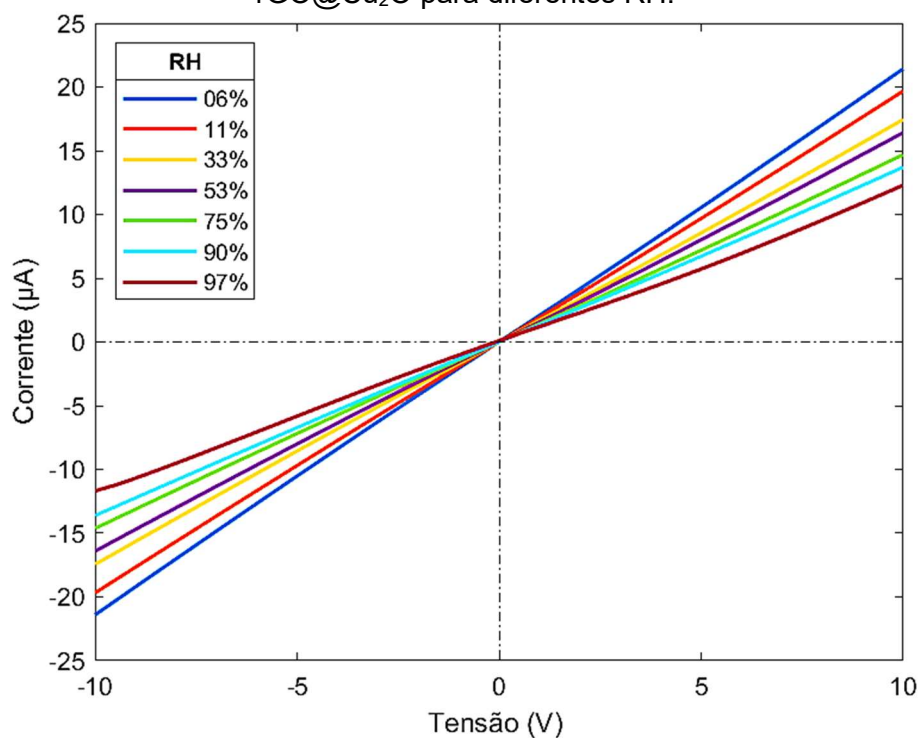
4.10.1 Curva *I-V* característica por umidade relativa (RH)

As curvas características Corrente versus Tensão (*I-V*) obtidas para uma amostra de fio de algodão revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O e outra amostra de fio de algodão revestido com rGO são apresentadas na Figura 74 e Figura 75, respectivamente. As respostas lineares indicam que a rede condutora contínua formada pelo contato entre o nanocompósito rGO@Cu₂O e o algodão em toda a extensão do fio apresenta um comportamento ôhmico, característica também observada nos fios revestidos com rGO.

Observou-se que as inclinações das retas para diferentes umidades relativas do ar, em temperatura ambiente constante (24°C), indicam uma alta correlação entre a resistência elétrica dos fios e a umidade relativa do ar. O valor da resistência do fio pode ser obtido pelo inverso do coeficiente angular da equação da curva *I-V* (para condutores ôhmicos). Assim, é possível notar que a resistência de ambos os fios revestidos aumenta conforme a umidade relativa do ar aumenta dentro da câmara. Conforme relatado na literatura (JIANG; ZHANG; LIN, 2022; WANG *et al.*, 2020), sensores de umidade baseados em rGO exibem um comportamento semelhante, indicando que a absorção de água resulta no aumento da resistência elétrica dos filmes de rGO e, por consequência, do rGO@Cu₂O, que tem o rGO como matriz do nanocompósito. No entanto, como mencionado na seção 4.3, o rGO possui maior condutividade elétrica que o nanocompósito rGO@Cu₂O, o qual reduz sua condutividade devido à interação entre o rGO e os óxidos metálicos, podendo diminuir a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou lacunas). Esse comportamento também se manifesta nos fios revestidos com esses materiais.

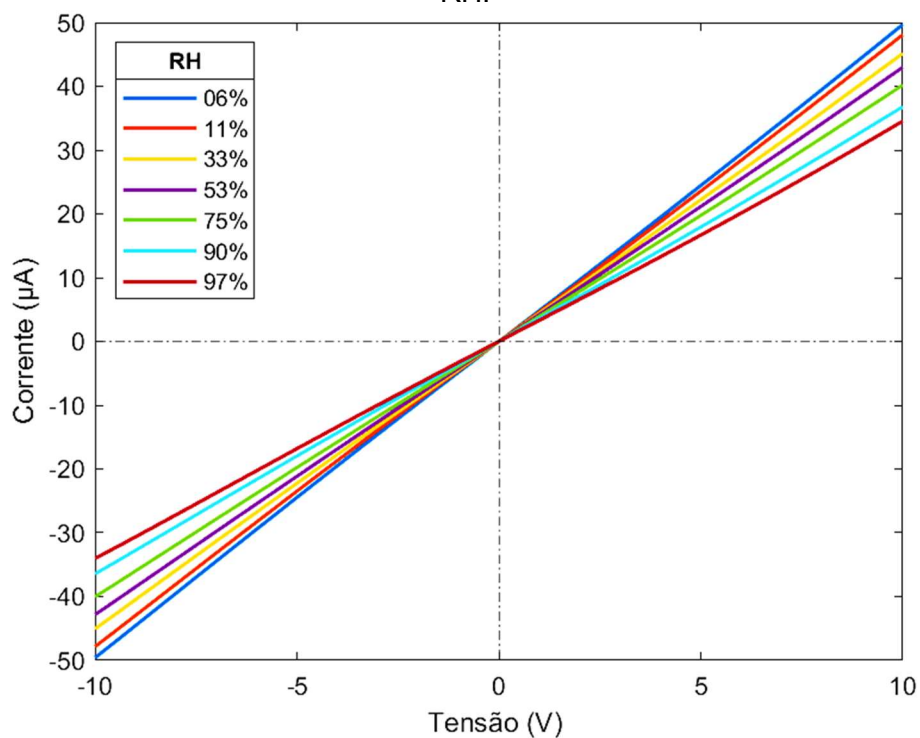
Esses resultados indicam que tanto os fios revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O quanto os fios revestidos com rGO são sensíveis à umidade relativa do ar. Essa característica pode ser vantajosa em aplicações que exigem um alto desempenho e sensibilidade à umidade, como sensores de umidade ou dispositivos de detecção.

Figura 74 – Curvas I - V características do fio de algodão revestido com nanocompósito de $rGO@Cu_2O$ para diferentes RH.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 75 – Curvas I - V características do fio de algodão revestido com rGO para diferentes RH.



Fonte: O Autor (2024).

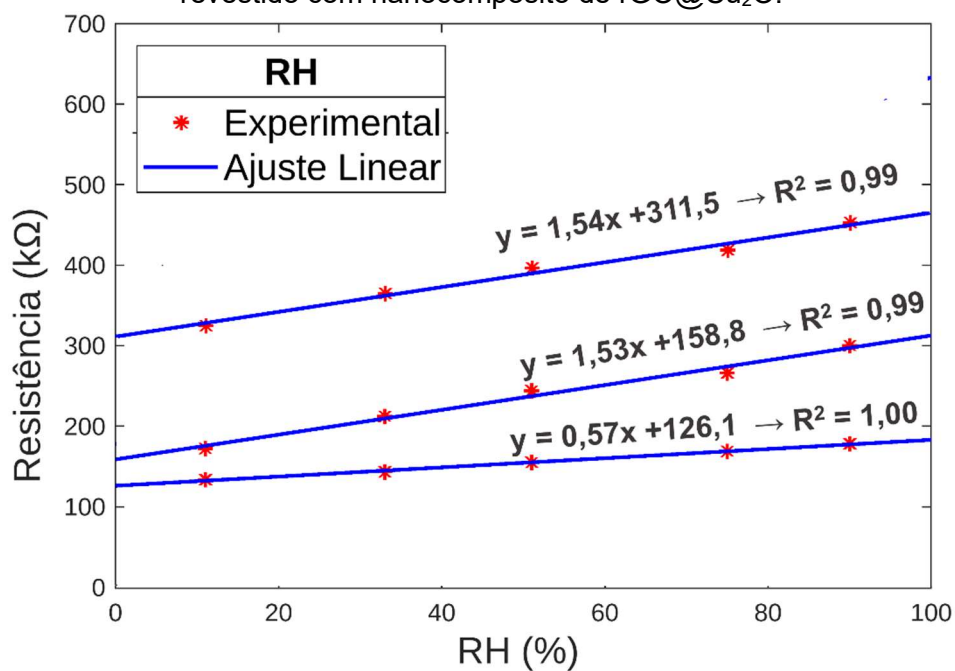
4.10.2 Correlação entre Resistência e RH

Para cada valor de umidade relativa do ar obtido nas câmaras, foram analisadas as influências nas resistências de três amostras diferentes de fio de algodão revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O (Figura 76) e três amostras de fio de algodão revestido com rGO (Figura 77). Os gráficos de Resistência versus Umidade Relativa para ambos os tipos de revestimento apresentam coeficientes de correlação superiores a 0,99 para o intervalo de 10% a 90%, confirmando uma alta correlação linear entre a resistência elétrica e a umidade relativa. Esse comportamento é superior ao observado em sensores de umidade resistivos baseados em rGO, como demonstrado por Jiang, Zhang, Lin (2022), que obtiveram um coeficiente de correlação de 0,987 na faixa de 24,6% a 82,9% de umidade relativa.

Através da equação da reta ajustada nos gráficos, é possível estabelecer a relação entre a resistência elétrica (y) e a umidade relativa do ar (x) para as amostras em estudo. O coeficiente angular dessa reta, chamado de sensibilidade do sensor, representa o quanto a resistência elétrica varia em resposta a uma variação na umidade relativa. Uma maior inclinação da reta indica uma maior sensibilidade do sensor às mudanças na umidade relativa.

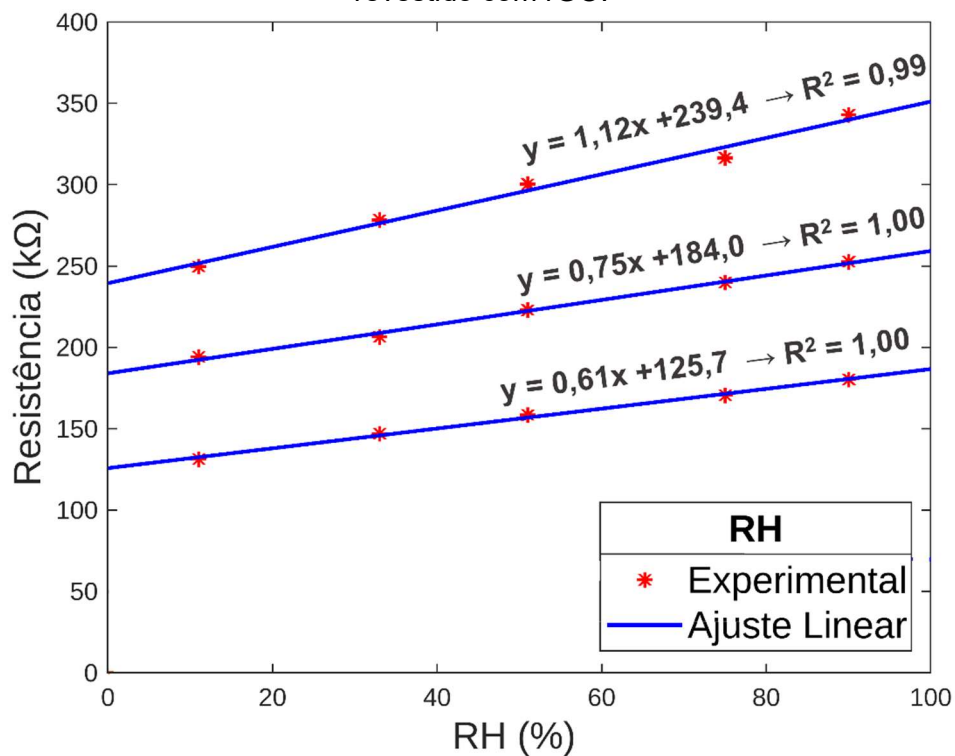
Observa-se que os fios de algodão revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O apresentam uma sensibilidade superior, com um valor médio do coeficiente angular (expresso em k Ω /RH) maior do que aqueles revestidos apenas com rGO. Isso indica que os fios com rGO@Cu₂O são mais sensíveis em comparação com os fios revestidos apenas com rGO. Esses resultados sugerem que o nanocompósito rGO@Cu₂O é uma escolha mais adequada para aplicações de detecção de umidade, devido à sua maior sensibilidade e estabilidade diante das variações na umidade relativa do ar.

Figura 76 – Curva Resistência versus Umidade Relativa das 3 amostras de fios de algodão revestido com nanocompósito de rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Figura 77 – Curva Resistência versus Umidade Relativa das 3 amostras de fios de algodão revestido com rGO.



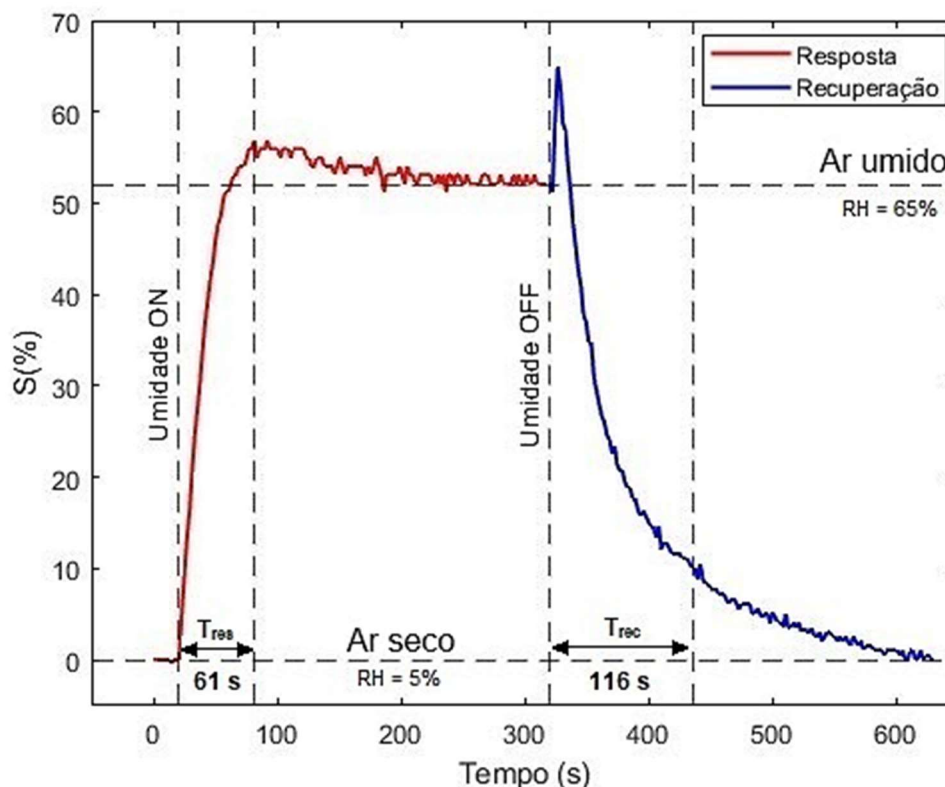
Fonte: O Autor (2024).

4.10.3 Curva cinética de detecção

As variações na resistência elétrica dos fios revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O em resposta a mudanças bruscas na umidade relativa na câmara de gás foram monitoradas para entender a cinética de detecção. A Figura 78 mostra a curva de resposta (linha vermelha) e a curva de recuperação (linha azul) do fio revestido com rGO@Cu₂O diante de uma variação abrupta da umidade relativa de 5% para 65% e vice-versa, mantendo a temperatura ambiente constante. O fio com nanocompósito apresentou uma resposta instantânea quando foi introduzido ar úmido (com a ajuda de um borbulhador). Durante um período de 61 segundos, o fio revestido com rGO@Cu₂O demonstrou uma resposta exponencial positiva ao aumento da umidade, seguida por uma transição para um estado estacionário, indicando a saturação da absorção de umidade. Em seguida, foi interrompido a entrada de ar úmido e introduzido ar seco, com isso o fio com nanocompósito apresentou uma resposta instantânea quando foi introduzido ar seco. Durante um período de aproximadamente 116 segundos, o fio revestido com rGO@Cu₂O demonstrou uma resposta exponencial negativa à diminuição da umidade.

A partir da curva, o tempo de resposta e recuperação do fio revestido com rGO@Cu₂O, ao variar a umidade relativa de 5% para 65%, foi de 61 e 116 segundos, respectivamente. Esse desempenho é significativamente superior ao encontrado por Ghosh *et al.* (2009), onde o tempo de resposta variava entre 180 e 300 segundos para três amostras de sensores de umidade resistivos baseados em rGO. Quando o ar úmido foi alternado com o ar seco como principal fonte de gás, o fio revestido com rGO@Cu₂O exibiu boas características de recuperabilidade, retornando à resposta inicial. Essas características tornam o fio revestido com rGO@Cu₂O promissor para aplicações de detecção e monitoramento de umidade.

Figura 78 – Resposta transitória do fio nanocompósito de rGO@Cu₂O.



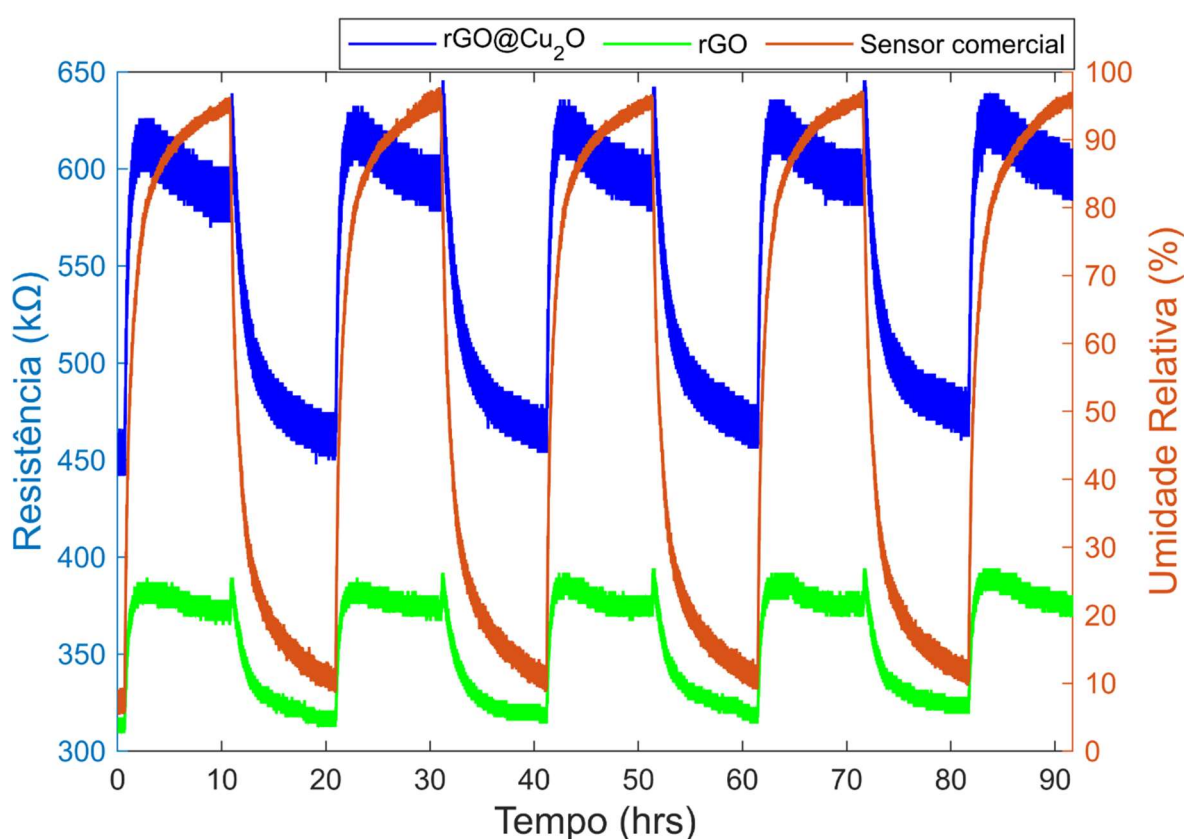
Fonte: O Autor (2024).

4.10.4 Teste de repetibilidade a variação da umidade

O teste de repetição utilizando umidade controlada por soluções salinas saturadas à temperatura ambiente também foi realizado. A Figura 79 compara os dados de medição de uma amostra de fio de algodão revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O (linha azul) e uma amostras de fio de algodão revestido com rGO (linha verde), ambas colocadas na mesma câmara de umidade. A umidade relativa variou em ciclos de 6% para 97% (e vice-versa) a cada 10 horas. A medição da umidade relativa da câmara é mostrada na figura como um valor %RH usando um sensor comercial de umidade (linha marrom). Os sinais de saída de ambos os fios e do sensor de umidade comercial são notavelmente semelhantes, confirmando que as variações de umidade na câmara estão correlacionadas com as mudanças nas resistências elétricas dos fios. No entanto, observa-se que as amostras de fios revestidos com rGO@Cu₂O apresentam maior sensibilidade em comparação com as amostras revestidas com rGO. Esses bons

valores de sensibilidade, repetibilidade e estabilidade já são esperados na literatura, como evidenciado por Yun *et al.* (2013), que obtiveram resultados semelhantes para tecidos de náilon-6 pré-tratados com BSA e revestidos com rGO. Esses resultados obtidos tornam os fios de algodão revestidos com o nanocompósito de rGO@Cu₂O candidatos relevantes para aplicações em sensores de umidade.

Figura 79 – Comportamento da resistência elétrica para o fio revestido com rGO@Cu₂O e com rGO em comparação com um sensor de umidade comercial, diante de variações cíclicas de umidade relativa.



Fonte: O Autor (2024).

4.10.5 Curva de calibração da resistência versus umidade

Foi observado que a resistência elétrica dos fios revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O aumenta conforme a umidade relativa do ar (RH) aumenta. Além disso, verificou-se que ocorrem variações proporcionais para as mesmas mudanças na umidade relativa, independentemente do valor inicial da

resistência de referência (R_0) e das características do fio. Para analisar essas variações, adotou-se o conceito de sensibilidade normalizada (S), definido como a razão entre a resistência atual (R) e a resistência de referência (R_0) obtida a uma umidade de referência fixa (RH_0):

$$S = R/R_0 \quad (15)$$

Essa sensibilidade normalizada apresentou um comportamento linear, com coeficientes angular e linear variando muito pouco em torno de um valor fixo para um dado R_0 de partida. Isso significa que, ao adotar uma umidade relativa de referência (RH_0), a variação da sensibilidade (S) é a mesma, independentemente da resistência R_0 inicial do fio (seja ele longo, curto, esticado ou dobrado) na umidade de referência RH_0 .

A análise foi realizada em fios revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O, e os resultados são mostrados na Tabela 2, apresentando as médias das sensibilidades (S) obtidas de 50 amostras distintas para umidades relativas de 33%, 51%, 75% e 90% (em uma câmara de umidade a uma temperatura constante de 24°C), com uma resistência de referência (R_0) correspondente à umidade (RH_0) de 11%.

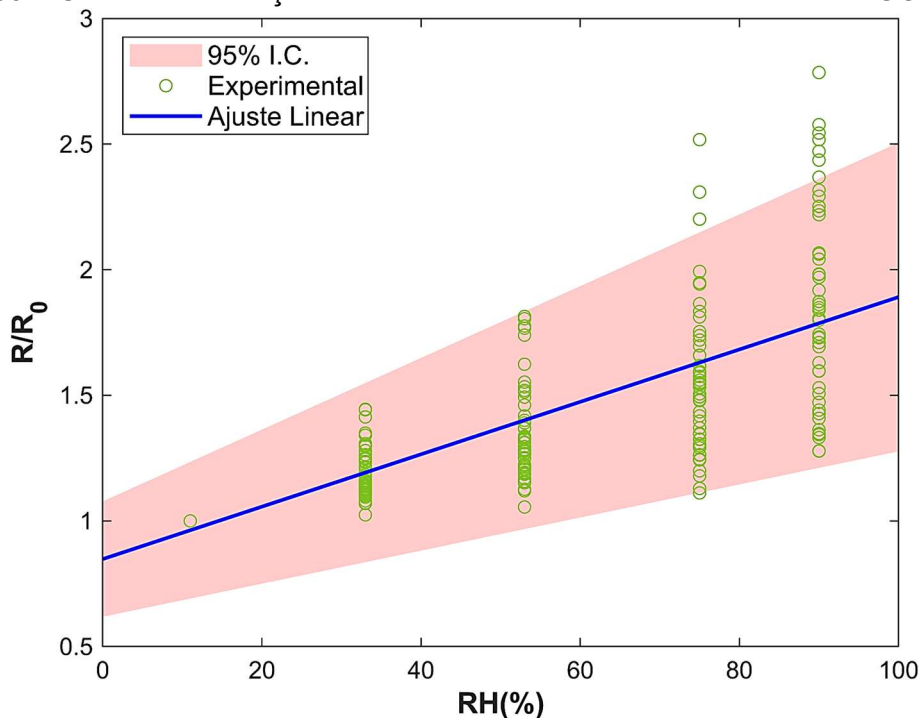
Tabela 2 – Valores das médias e desvio padrão da sensibilidade dos fios recobertos com rGO@Cu₂O para umidades relativas de 33%, 51%, 75% e 90% considerando a humidade de referência de 11%.

$S =$	R_{11}/R_0	R_{33}/R_0	R_{51}/R_0	R_{75}/R_0	R_{90}/R_0
Média	1	1,195731	1,346177	1,548989	1,874875
Desvio	0	0,098239	0,190385	0,276096	0,408858

Fonte: O Autor (2024).

A Figura 80 ilustra os valores das sensibilidades normalizada (S) dos dados experimentais em função das respectivas umidades relativas e a reta de seu ajuste linear. A linearidade da sensibilidade em relação à umidade relativa é claramente demonstrada, com a equação da reta sendo $S = 0,0104x + 0,8488$, com $R^2 = 0,96$. Esse padrão de comportamento foi observado em todas as amostras de fios revestidos com rGO@Cu₂O, independentemente da variação da resistência inicial dos fios em $RH_0 = 11\%$, do comprimento da amostra ou da condição de estiramento ou dobra do fio.

Figura 80 – Curva de calibração da sensibilidade dos fios recobertos com rGO@Cu₂O.



Fonte: O Autor (2024).

Considerando que a resposta normalizada S de todos os fios revestidos é linear e tende a apresentar os mesmos valores de coeficiente angular (A) e linear (B), é possível estabelecer a equação geral:

$$S = Ax + B \quad (16)$$

Onde x representa a umidade relativa, $A = 0,0104$ e $B = 0,8488$. Igualando as equações da sensibilidade (S) e da equação geral ($Ax + B$), obtemos a equação que relaciona a umidade relativa (x) com a resistência do fio revestido com o nanocompósito, calibrada a partir da umidade de referência RH_0 (neste caso, 11%), permitindo extrair o valor da resistência de referência R_0 :

$$x = \frac{1}{A} \left(\frac{R}{R_0} - B \right) \quad (17)$$

Essa metodologia de calibração é importante, pois elimina a necessidade de realizar curvas de calibração com várias umidades diferentes. Todos os fios se

comportam da mesma maneira, sendo necessário apenas conhecer a resistência do fio em uma umidade específica (neste caso, 11%).

4.10.6 Otimização da resposta na detecção de umidade

A umidade relativa é definida como a razão entre a pressão do vapor de água presente e a pressão do vapor de água necessária para a saturação em uma determinada temperatura. O vapor de água é um componente natural do ar, e a umidade relativa da mistura de vapor de água e ar é determinada pela relação entre a massa de vapor de água em um volume unitário e a massa de vapor de água que esse volume poderia conter se estivesse saturado à temperatura da mistura (LEE, C.-Y.; LEE, G.-B., 2005). A umidade relativa é normalmente expressa como:

$$RH = \frac{P_w}{P_s} \times 100\% \quad (18)$$

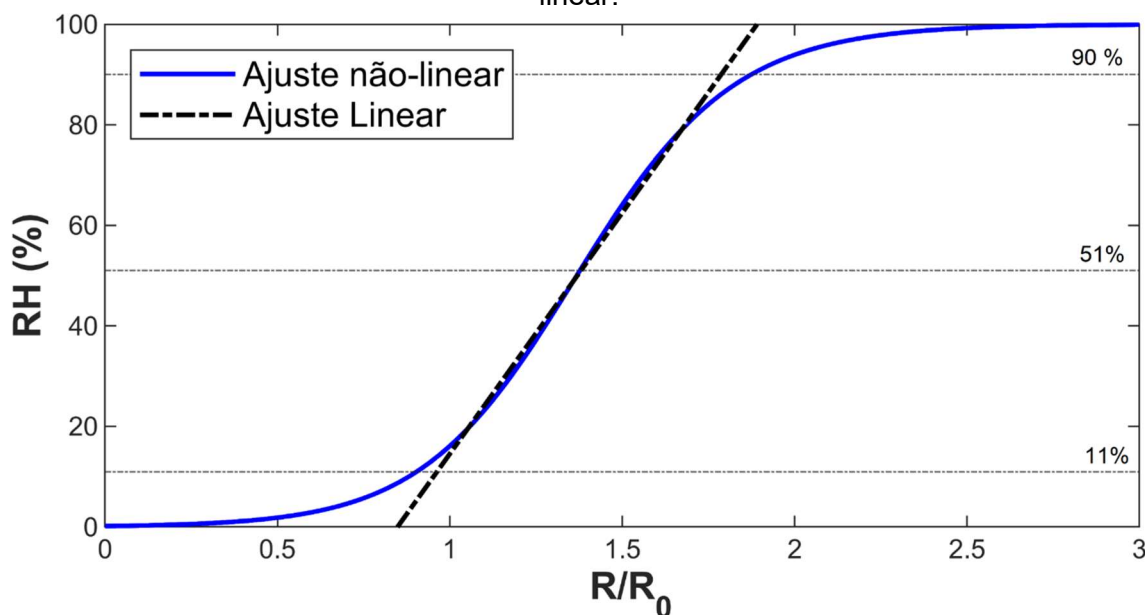
onde P_w e P_s representam as pressões do vapor de água e de saturação, respectivamente. Portanto, a umidade relativa do ar não possui valores negativos e não ultrapassa 100%.

A equação da umidade relativa em função da sensibilidade normalizada dos fios revestidos com rGO@Cu₂O (equação 17), obtida experimentalmente, é confiável somente no intervalo de 10% a 90% de umidade relativa. Isso ocorre devido às variações estatísticas inerentes ao processo. Umidades relativas muito baixas podem resultar em valores negativos ao utilizar a equação 17, enquanto para umidades relativas muito altas, podemos obter valores acima de 100% com a mesma equação. Essa limitação deve ser considerada ao interpretar os resultados e ao utilizar a equação em aplicações práticas.

Visando testar o desempenho de detecção de umidade por meio dos fios revestidos com rGO@Cu₂O e assegurar que os resultados da umidade relativa (RH) em função da sensibilidade (S) permaneçam entre 0 e 100%, realizamos o ajuste da equação 17 utilizando o modelo de crescimento não linear de Richard (RICHARDS, 1959) por meio de métodos computacionais. Esse ajuste foi efetuado para que a equação adotasse um comportamento de função sigmoide. Para

umidades relativas abaixo de 11%, a sensibilidade decresce assintoticamente; para umidades relativas entre 11% e 90%, a sensibilidade assume um comportamento linear; e para umidades relativas acima de 90%, a sensibilidade cresce assintoticamente, conforme ilustrado na Figura 81.

Figura 81 – Otimização da função linear para o modelo de Richard de crescimento não linear.



Fonte: O Autor (2024).

A equação do modelo de crescimento não linear de Richard, que apresentou o melhor ajuste no intervalo de umidade entre 10% e 90% com um erro médio de 0,18% em relação à equação 17, é a seguinte:

$$RH = \frac{100}{\left(1 + 300,8091e^{-4,2750\frac{R}{R_0}}\right)^{1,1091}} \quad (19)$$

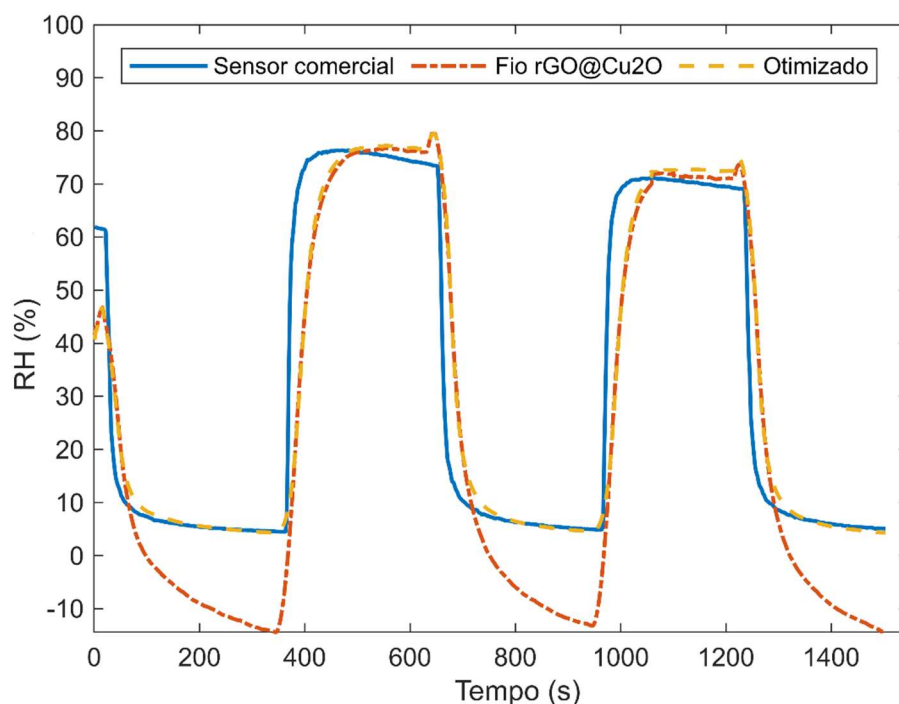
4.10.7 Testes de resposta a umidade

A Figura 82 exibe as curvas dinâmicas que representam as respostas de três tipos de sensores: um sensor comercial de umidade, um sensor de fio revestido com rGO@Cu₂O sem otimização e um sensor de fio revestido com rGO@Cu₂O otimizado. Essas respostas foram registradas em relação às variações na umidade relativa dentro da câmara de gás, conforme detalhado na seção 3.13.3.

Observa-se que a resposta do sensor de fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ segue de perto a resposta do sensor comercial de umidade durante os ciclos de aumento e diminuição da umidade interna na câmara de gás. Além disso, através da otimização da resposta por meio da aplicação do modelo de crescimento não linear de Richard, é evidente que a resposta otimizada se alinha ainda mais com a resposta do sensor comercial. Esse resultado sugere que a resposta otimizada retrata de maneira mais precisa o comportamento do fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ como sensor de umidade. Essa conclusão é validada ao comparar com o sensor comercial amplamente calibrado e utilizado na medição da umidade relativa do ar.

Essa observação ressalta a eficácia da abordagem de otimização, evidenciando uma maior concordância entre os dados do sensor de fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ otimizado e as medições de referência do sensor comercial. Essa consistência reforça a aplicabilidade potencial do sensor otimizado para aplicações práticas de detecção de umidade, com um desempenho mais próximo ao de sensores estabelecidos.

Figura 82 – Curva de resposta a umidade para diferentes sensores: sensor comercial de umidade, um sensor de fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ sem otimização e um sensor de fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ otimizado.



Fonte: O Autor (2024).

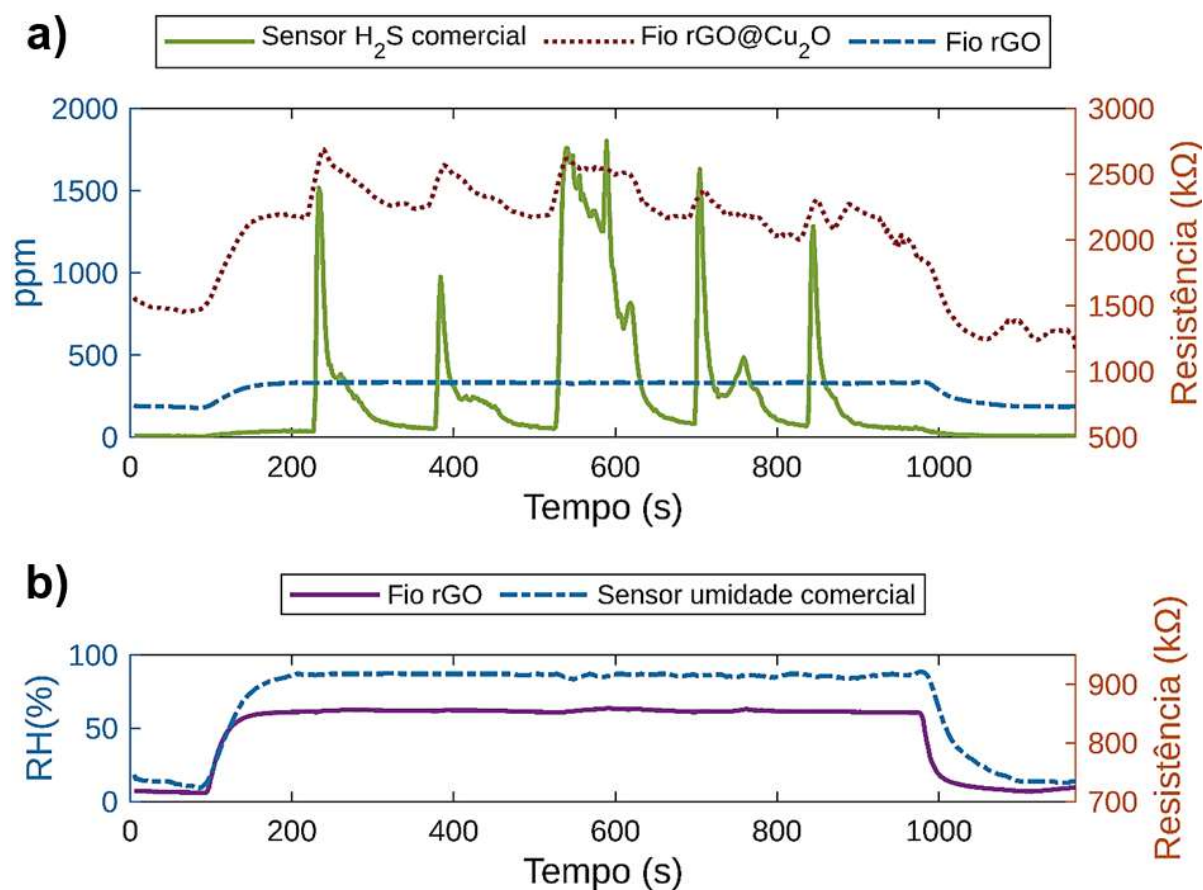
4.11 TESTE DE DETECÇÃO DE GÁS H_2S

No contexto da detecção de gás sulfídrico (H_2S), empregando um fio de algodão revestido com o nanocompósito $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$, nos deparamos com a limitação de não dispor do gás comprimido e seco em um cilindro para testes. Como alternativa, propusemos uma abordagem diferente. No procedimento experimental, posicionamos o sensor em uma câmara na qual é injetado gás H_2S , que foi gerado no momento do teste por meio da reação entre FeS e HCl . Dado que a obtenção direta do gás H_2S comprimido e seco não era viável, essa estratégia se mostrou eficaz. Para garantir condições controladas, mantivemos a umidade relativa constante na câmara, utilizando um borbulhador com água. Essa medida visou minimizar os efeitos das variações de umidade relativa na resistência do fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$.

A Figura 83.a apresenta curvas dinâmicas que evidenciam as respostas dos fios revestidos com rGO e $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ e do sensor comercial de H_2S à presença do gás H_2S , tanto em sua introdução quanto em sua remoção da câmara de testes. Simultaneamente, na mesma câmara de gás, analisamos as respostas do fio revestido com rGO e do sensor comercial de umidade, conforme ilustrado na Figura 83.b. O teste foi iniciado com a introdução de ar sintético seco; após alguns segundos, o fluxo de ar sintético foi direcionado ao borbulhador. Na Figura 83 (a e b), observamos o aumento simultâneo da resistência dos fios revestidos com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ e rGO , acompanhado pelo sinal do sensor de umidade comercial. Ao alcançar a umidade interna máxima da câmara, como permitido pelo borbulhador, a válvula que conecta a fonte de H_2S ao fluxo de ar sintético é aberta, permitindo que o gás entre na câmara. Como mostrado na Figura 83.a, há um aumento na resistência do fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$, acompanhando o aumento na resposta do sensor comercial de H_2S , enquanto essa correlação não é observada no fio revestido com rGO (Figura 83.a). Após alguns segundos, a válvula da fonte de H_2S é fechada, resultando em uma diminuição na resistência do fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$, em concordância com a diminuição na resposta do sensor comercial de H_2S . Esse ciclo de abertura e fechamento da válvula da fonte de H_2S é repetido mais quatro vezes, com o mesmo comportamento observado no primeiro ciclo.

Com base nessas observações, concluímos que a sensibilidade dos fios sensores de gás revestidos com rGO funcionalizado com nanopartículas de óxido metálico de cobre foi aprimorada, tornando-os sensíveis ao gás H_2S , enquanto os fios revestidos com rGO puro permanecem insensíveis a esse gás. Além disso, é evidente a capacidade dos fios de retornarem à condição inicial após cada ciclo, indicando uma boa repetibilidade. Isso faz dos fios de algodão revestidos com o nanocompósito $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ candidatos relevantes para aplicações em sensores de gás H_2S .

Figura 83 – Curva de resposta ao gás H_2S para diferentes sensores: sensor comercial de H_2S , um sensor de fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$, sensor de fio revestido com rGO e um sensor comercial de umidade.



Fonte: O Autor (2024).

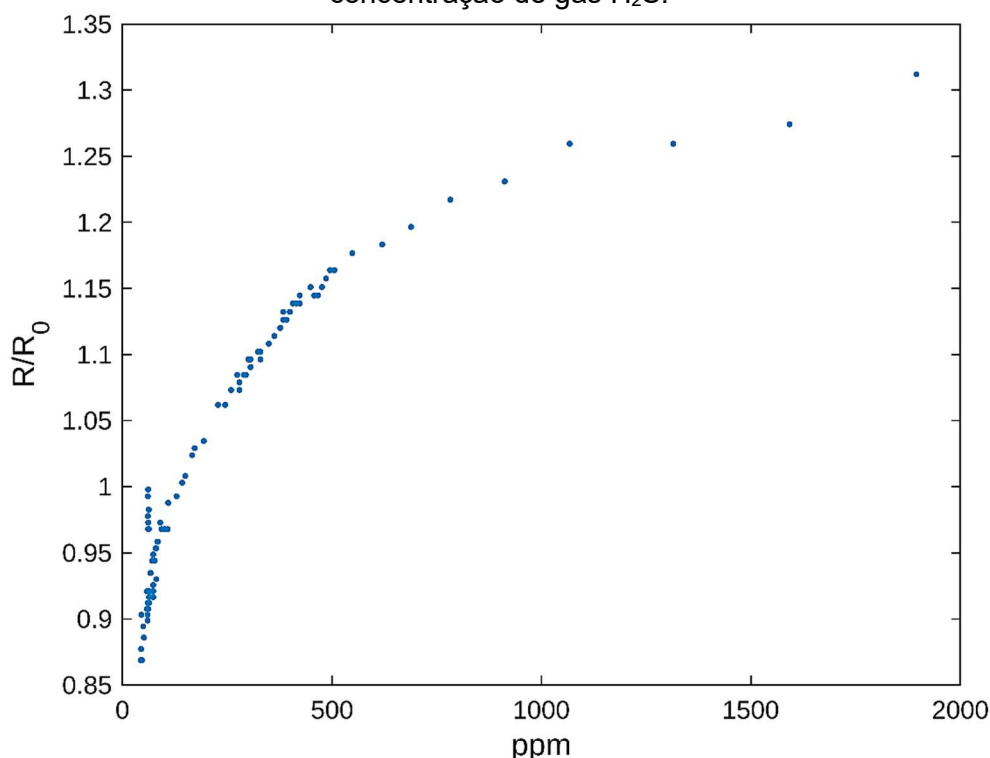
4.11.1 Curva de calibração da sensibilidade versus concentração H₂S

Com o objetivo de estabelecer a relação entre a concentração de gás H₂S e a resistência do fio revestido com rGO@Cu₂O em todos os testes apresentados neste estudo, nossa análise concentrou-se na observação das variações na resistência elétrica do sensor em resposta ao gás H₂S. Essas variações foram então correlacionadas com as concentrações de H₂S, medidas em partes por milhão (ppm), utilizando um sensor comercial MQ136 como padrão de referência. A Figura 84 ilustra a interdependência entre os valores da sensibilidade normalizada (R/R_0) do fio revestido com rGO@Cu₂O e as concentrações de H₂S obtidas a partir dos testes de detecção de gás representados na Figura 83. Evidencia-se que a sensibilidade apresenta um crescimento exponencial rápido para baixas concentrações, o qual é amortecido quando se trata de altas concentrações de gás H₂S. A equação característica que melhor define o perfil de comportamento presente na Figura 84 é a seguinte:

$$R/R_0 = D \times ppm^E \quad (20)$$

onde D e E são os coeficientes que caracterizam o comportamento da resposta elétrica do fio revestido com rGO@Cu₂O em função das concentrações de H₂S.

Figura 84 – Resposta elétrica normalizada do fio revestido com rGO@Cu₂O a variação da concentração de gás H₂S.



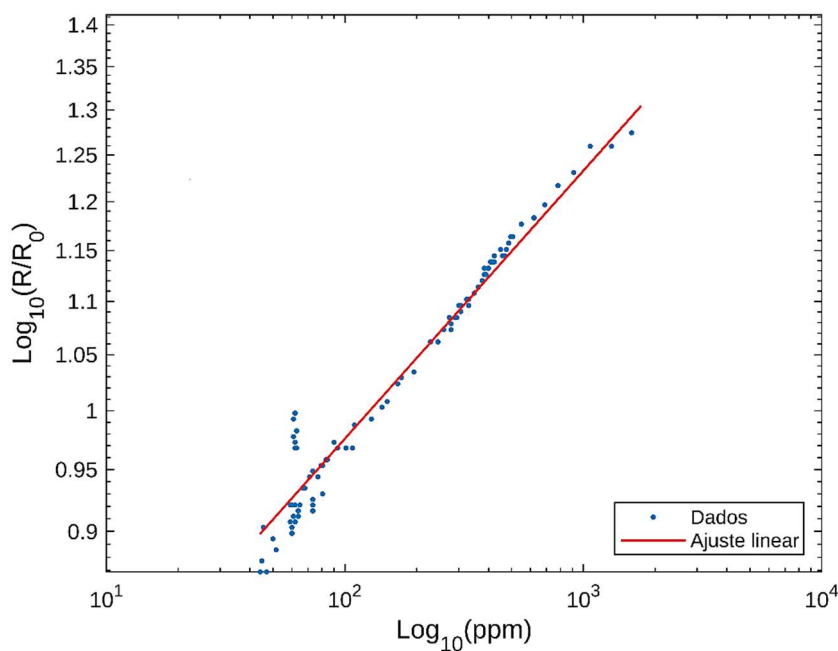
Fonte: O Autor (2024)

Para obter a equação característica da resposta da sensibilidade normalizada em função da concentração de gás, os dados são geralmente correlacionados linearmente em uma escala log-log, como ilustrado na Figura 85. Através desse gráfico, é possível verificar a linearidade da sensibilidade normalizada em relação à concentração de gás. Com a equação da reta da regressão linear, é possível extrair os valores dos coeficientes D e E da equação 20. A Figura 86 mostra a curva que melhor se ajusta aos dados obtidos a partir dos testes de detecção de gás representados na Figura 83.

A Tabela 3 mostra os valores dos coeficientes D e E da equação 20 obtidos para outras 10 amostras distintas de fios de algodão revestidos com o nanocompósito rGO@Cu₂O submetidos ao teste de detecção de gás H₂S. Essa estratégia alternativa permitiu avaliar de maneira eficaz o desempenho do fio de algodão revestido com o nanocompósito rGO@Cu₂O na detecção de H₂S. Embora a limitação do gás comprimido e seco tenha sido contornada, as mudanças relativas de resistência mostram boa linearidade com o logaritmo das concentrações, semelhante aos resultados encontrados por Zhou *et al.* (2013), que

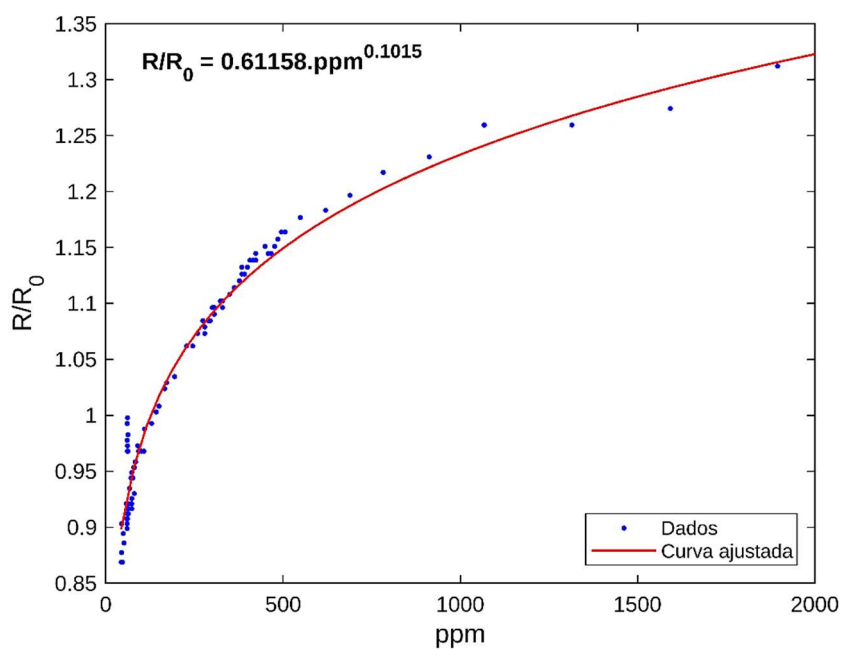
utilizaram um nanocompósito de folhas de grafeno funcionalizadas com nanopartículas de Cu_2O depositado em microeletrodos interdigitados.

Figura 85 – Gráfico log-log da resposta elétrica normalizada do fio revestido com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ a variação da concentração de gás H_2S .



Fonte: O Autor (2024).

Figura 86 – Curva ajustada da resposta elétrica normalizada do Fio de $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ a variação da concentração de gás H_2S .



Fonte: O Autor (2024).

Tabela 3 – Coeficientes da curva ajustada para 10 amostras distintas de fios revestidos com rGO@Cu₂O submetidos ao teste de detecção de gás H₂S.

Amostra	D	E
1	0,80963	0,048097
2	0,82901	0,055809
3	0,68907	0,088974
4	0,68447	0,076734
5	0,68873	0,058337
6	0,82319	0,059243
7	0,83925	0,050700
8	0,79418	0,052696
9	0,87052	0,036623
10	0,81449	0,077587

Fonte: O Autor (2024)

Também exploramos a detecção de outros gases como H₂, CO₂ e NH₃; contudo, tanto os fios revestidos com nanocompósito quanto os revestidos com rGO não apresentaram nenhuma alteração de resistência na presença de H₂ e CO₂. Na presença de NH₃, ambos os fios apresentaram sensibilidade e tempo de respostas equivalentes. No entanto, não foi de interesse para este estudo aprofundar na sensibilidade do NH₃, uma vez que o fio de algodão revestido com rGO pode substituir fios revestidos com nanocompósito, e visto que NH₃ não é um subproduto da extração de petróleo e gás natural. Os resultados obtidos neste estudo contribuíram para uma compreensão mais ampla do comportamento do sensor em condições simuladas de detecção de gás H₂S e de umidade.

5 CONCLUSÕES

A incessante busca por avanços na área de materiais funcionais impulsiona pesquisas dedicadas ao aprimoramento da confiabilidade, sensibilidade e eficácia de dispositivos de detecção e sensoriamento. Este estudo explorou os efeitos complexos de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO) combinados com óxido de cobre (Cu_2O), óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO_2) aplicados a fios de algodão, resultando em uma abordagem inovadora para a criação de sensores altamente sensíveis e versáteis. Por meio de uma ampla gama de experimentos e análises detalhadas, esta tese se propôs a entender profundamente a relação entre as propriedades físicas e químicas desses nanocompósitos e seu desempenho como sensores de umidade e gás sulfídrico (H_2S). Os resultados obtidos revelaram percepções valiosas que oferecem contribuições significativas para o campo da eletrônica flexível e detecção de gases.

A investigação da viabilidade de deposição dos nanocompósitos nos fios de algodão revelou a ausência de condutividade detectável para o rGO@SnO_2 e o rGO@ZnO , impossibilitando sua continuidade nos experimentos. No entanto, para os fios revestidos com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$, obtivemos valores altamente significativos com apenas 8 ciclos de imersão e secagem, resultando em resistência específica de $252 \, \Omega \cdot \text{g}/\text{cm}^2$ e resistividade de $14,5 \, \text{k}\Omega/\text{mm}$. As análises das propriedades mecânicas dos fios revestidos com nanocompósitos $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ indicaram um comportamento promissor na utilização de AOG como novo agente aglutinante, demonstrando uma resistência de até 10^3 ciclos de dobramento e estiramento sem alterações significativas nas propriedades elétricas. Essa durabilidade e confiabilidade mecânica promovida pelo tratamento com AOG oferecem perspectivas animadoras para aplicações de eletrônicos flexíveis, onde a flexibilidade mecânica é crucial. Além disso, os testes de resistência à água evidenciaram uma degradação limitada da condutividade elétrica dos fios revestidos com $\text{rGO@Cu}_2\text{O}$ após múltiplas imersões, mantendo uma condutividade estável até 10 imersões.

A relação entre a resistência elétrica dos fios revestidos e a umidade relativa do ar abriu novas perspectivas para a detecção de umidade. A alta correlação entre

a resistência dos fios e a umidade relativa ($R^2 = 0,99$) torna os nanocompósitos rGO@Cu₂O sensíveis a mudanças na umidade, sendo adequados para aplicações em sensores de umidade. A otimização da resposta do sensor por meio do modelo de crescimento não linear de Richard proporcionou uma relação mais precisa e linear entre a resistência elétrica e a umidade relativa, eliminando as limitações apresentadas pela equação original em condições extremas de umidade.

A avaliação da resposta dos sensores de gás H₂S, especialmente com o fio revestido com rGO@Cu₂O, introduziu uma nova perspectiva de detecção. A capacidade de converter um fio insensível a H₂S em um sensor altamente sensível com uma sensibilidade que vai de 10 ppm de H₂S até 2000 ppm, por meio da funcionalização com nanopartículas de óxido metálico de cobre, abre caminho para aplicações de detecção de gás altamente seletivas e sensíveis, oferecendo uma alternativa viável para a detecção desse gás tóxico em ambientes diversos.

A investigação sobre a influência da escala nanométrica no sensoriamento e na condutividade evidenciou a importância da esfoliação do grafite na obtenção do grafeno, o qual proporciona a formação de uma rede condutora contínua ao longo do fio. Essa compreensão é fundamental para orientar o desenvolvimento futuro de sensores mais eficazes e versáteis.

Portanto, esta pesquisa contribuiu significativamente para a compreensão e aprimoramento de nanocompósitos rGO@Cu₂O em aplicações de sensores de umidade e detecção de gás, oferecendo avanços que podem impulsionar a próxima geração de dispositivos eletrônicos flexíveis e sistemas de sensoriamento de alta sensibilidade e seletividade. Os resultados apresentados neste trabalho não apenas expandem o conhecimento fundamental sobre esses materiais, mas também fornecem percepções práticas para aplicações futuras que visam aprimorar a qualidade de vida, a segurança e a eficiência em várias áreas da tecnologia moderna.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS:

- **Miniaturização e Integração Eletrônica:**

Explorar técnicas avançadas de miniaturização para desenvolver um sensor portátil de tamanho reduzido. Isso envolveria a integração do nanocompósito rGO@Cu₂O em um dispositivo eletrônico compacto, similar a um dosímetro digital, para a detecção do gás H₂S.

- **Desenvolvimento do Sistema Eletrônico:**

Projetar e construir o sistema eletrônico associado ao sensor. Isso incluiria a criação de circuitos e interfaces para garantir a leitura precisa e a transmissão dos dados de concentração de H₂S para um monitor externo ou aplicativo móvel por meio de conexão sem fio.

- **Otimização da Sensibilidade e Seletividade:**

Continuar refinando o nanocompósito rGO@Cu₂O para aprimorar a sensibilidade do sensor, especialmente para faixas de concentração mais baixas de H₂S. Além disso, explorar métodos para garantir a seletividade do sensor em ambientes com múltiplos gases.

- **Desenvolvimento de Interface de Usuário:**

Criar uma interface de usuário amigável para a visualização e interpretação dos dados de concentração de H₂S. Isso poderia ser por meio de um aplicativo móvel que ofereça notificações em tempo real e histórico de exposição ao gás.

- **Estudo de Viabilidade Econômica e Produção em Escala:**

Avaliar a viabilidade econômica da produção em larga escala dos sensores. Investigar métodos de fabricação eficientes que possam reduzir custos e tornar o produto final mais acessível ao mercado.

- **Normatização e Regulamentação:**

Considerar os padrões e regulamentações industriais para garantir a conformidade do sensor com normas de segurança e qualidade. Isso é crucial para a aceitação e adoção em diferentes setores industriais e comerciais.

Essas propostas representam um direcionamento para a continuação da pesquisa, visando transformar os resultados desta tese de doutorado em uma solução prática e aplicável, com potencial para beneficiar a segurança e eficiência em ambientes onde a detecção de H_2S é fundamental.

6.1 PUBLICAÇÕES GERADAS DESTE TRABALHO

DINIZ, F. L. J.; LIMA, T. B. S.; ARAUJO, P. L. B.; ARAUJO, E. S. **Graphene-Based Flexible and Eco-Friendly Wearable Electronics and Humidity Sensors.** MATERIALS RESEARCH, 2024.

LIMA, T. B. S.; DINIZ, F. L. J.; ARAUJO, P. L. B.; ARAUJO, E. S. **Gamma irradiation effect on properties of modified graphene doped PVA nanocomposite films.** POLÍMEROS, 2024.

ARAUJO, P. L. B.; ARAUJO, E. S.; DINIZ, F. L. J.; LIMA, T. B. S. **Dispositivos Sensores Flexíveis De Gases Baseados Em Nanocompósitos Hierárquicos De Grafeno E Óxidos Metálicos.** 2024, Brasil. Número do Pedido - INPI: BR1020240027256.

REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787–1799, 1999.

ALEKSENDRIĆ, D.; CARLONE, P. Introduction to composite materials. **Soft Computing in the Design and Manufacturing of Composite Materials**. Oxford: Woodhead Publishing, 1^o edição. Oxford: Elsevier, 1–5, 2015.

ALI, F. I. M. et al. Hydrogen Sulfide (H₂S) Gas Sensor: A Review. **IEEE Sensors Journal**, v. 19, n. 7, p. 2394–2407, 2019.

AL-JANABI, Y. T. An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream and Downstream Sectors. **Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry**, Wiley, p. 1–39, 2020.

ALLAHBAKHS, A. et al. Synthesis and characterization of Graphene Oxide in suspension and powder forms by chemical exfoliation method. **International Journal of Nano Dimension**, v. 5, n. 1, p. 11–20, 2014.

ALRAMMOUZ, R. et al. A review on flexible gas sensors: From materials to devices. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 284, 2018.

AMIRI, V. et al. Nanostructured Metal Oxide-Based Acetone Gas Sensors: A Review. **Sensors**, v. 20, n. 11, p. 3096, 2020.

ARAKAKI, R.; OYA, T. Development and evaluation of “thermoelectric power-generating thread” using carbon nanotube-coated threads. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 58, 2019.

ARMANO, A.; AGNELLO, S. Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene. **C — Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 4, p. 67, 2019.

ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004.

ASAIR. Humidity and Temperature Sensor. **AHT20 datasheet**, 2021.

AYÁN-VARELA, M. et al. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. **Carbon**, v. 75, p. 390–400, 2014.

AZAD, A. M. et al. Solid-State Gas Sensors: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3690–3704, 1992.

BAI, L. et al. Graphene for Energy Storage and Conversion: Synthesis and Interdisciplinary Applications. **Electrochemical Energy Reviews**, v.3, n. 2, 2020.

BAI, Y.; BAI, Q. Subsea Corrosion and Scale. **Subsea Engineering Handbook**. Boston: Elsevier, p. 455–487, 2019.

BANHART, F. Elemental carbon in the sp^1 hybridization. **ChemTexts**, v. 6, n. 1, 2020.

BARSAN, N. et al. Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide-based gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 25, n. 1, p. 11–19, 2010.

BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, n. 1, p. 18–35, 2007.

BASU, S.; BHATTACHARYYA, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 1–21, 2012.

BELENKOV, E. A.; GRESHNYAKOV, V. A. New polymorphic types of diamond. **Journal of Structural Chemistry**, 2014. v. 55, n. 3, p. 409–417.

BERGER, C. et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 19912–19916, 2004.

BERRY, L.; BRUNET, J. Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO_2 sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 450–458, 2008.

BEZZON, V. D. N. et al. Carbon Nanostructure-based Sensors: A Brief Review on Recent Advances. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019.

BOCHENKOV, V. E.; SERGEEV, G. B. Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. **Metal Oxide Nanostructures and their Applications**, Moscou: American Scientific Publishers, v. 3, p. 31–52, 2010.

BODENMANN, A. K.; MACDONALD, A. H. Graphene: Exploring carbon flatland. **Physics Today**, v. 60, n. 8, p. 35–41, 2007.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Carbon**, v. 24, n. 2, p. 241–245, 1986.

BOK, C. H. et al. Flexible bio-memristive devices based on chicken egg albumen: Au@SiO₂ core-shell nanoparticle nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 12033, 2017.

BONAVOLONTÀ, C. et al. Reduced graphene oxide on silicon-based structure as novel broadband photodetector. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 13015, 2021.

CAI, G. et al. Functionalization of cotton fabrics through thermal reduction of graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 441–448, 2017.

CALIENDO, C.; HAMIDULLAH, M. Guided acoustic wave sensors for liquid environments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 52, n. 15, p. 153001, 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. Wiley, 2012.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.

CAPONE, S. et al. Solid-State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. **ChemInform**, v. 35, n. 29, 2004.

CARR, D. S.; HARRIS, B. L. Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 2014–2015, 1949.

CAVICCHI, R. **Calorimetric Sensors**. Momentum Press, Highland Park, NJ, 2011.

CHANG, H.; WU, H. Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, 2013.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.

CLIFFORD, P. K.; TUMA, D. T. Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response. **Sensors and Actuators**, v. 3, p. 233–254, 1982.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. Basic Properties and Applications of ZnO. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. Elsevier, p. 1–20, 2006.

DAVY, H. I. On the fire-damp of coal mines, and on methods of lighting the mines so as to prevent its explosion. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 106, p. 1–22, 1816.

DEMON, S. Z. N. et al. Graphene-based Materials in Gas Sensor Applications: A Review. **Sensors and Materials**, v. 32, n. 2, p. 759, 2020.

DENG, S. et al. Reduced Graphene Oxide Conjugated Cu₂O Nanowire Mesocrystals for High-Performance NO₂ Gas Sensor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 10, p. 4905–4917, 2012.

DHAND, V. et al. A comprehensive review of graphene nanocomposites: Research status and trends. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

DHINESHBABU, N. R. et al. Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. **Applied Nanoscience**, v. 6, n. 6, p. 933–939, 2016.

DONALDSON, K. et al. Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: A review of the hypothesis regarding the role of long fiber retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. **Particle and Fiber Toxicology**, v. 7, p. 1–17, 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Elsevier, 1996.

EGBO, M. K. A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 33, n. 8, p. 557–568, 2021.

EIGA. **Carbon Monoxide and Syngas Pipeline Systems Carbon Monoxide and Mixtures Pipeline Systemes Keywords**. EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION.

EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 1, p. 74–79, 2017.

ERANNA, G. et al. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 29, n. 3–4, p. 111–188, 2004.

ERANNA, G. **Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices**. Boca Raton: CRC Press, 2016.

FENG, S. et al. Review on Smart Gas Sensing Technology. **Sensors**, v. 19, n. 17, 2019.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors**, NY: Springer, 2010.

GALPAYA, D. et al. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 5, 2014.

GAO, H. et al. Synthesis of S-doped graphene by liquid precursor. **Nanotechnology**, v. 23, n. 27, p. 275605, 2012.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GEORGAKILAS, V. et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012.

GERASIMOV, G. Graphene-Based Gas Sensors. **Advanced Environmental Analysis: Applications of Nanomaterials**. Moscow: Royal Society of Chemistry, V. 2, p. 133–152, 2017.

GHOSH, A. et al. NO₂ and humidity sensing characteristics of few-layer graphenes. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 4, n. 4, p. 313–322, 2009.

GHOSH, S. et al. Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Silver Nanoparticles Decorated Conductive Cotton Fabric for High Performing Electromagnetic Interference Shielding and Antibacterial Application. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 6, p. 1161–1171, 2019.

GOODMAN, M. **Suffer and Survive: Gas Attacks, Miners' Canaries, Spacesuits, and the Bends: The Extreme Life of Dr. J.S. Haldane**. Simon & Schuster, 2007.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89, 1977.

GUPTA CHATTERJEE, S. et al. Graphene–metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1170–1181, 2015.

HÁRI, J.; PUKÁNSZKY, B. Nanocomposites. **Applied Plastics Engineering Handbook**. Oxford: William Andrew Publishing, p. 109–142, 2011.

HAZRA, A.; SAMANE, N.; BASU, Sukumar. A Review on Metal Oxide-Graphene Derivative Nano-Composite Thin Film Gas Sensors. **Multilayer Thin Films - Versatile Applications for Materials Engineering**, 2020.

HSU, L. et al. Evaluation of commercial metal-oxide based NO₂ sensors. **Sensor Review**, v. 27, n. 2, p. 121–131, 2007.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1991.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

IQBAL, A. A. et al. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. **Materialia**, v. 12, p. 100815, 2020.

JAYAWEERA, M. T. V. P. et al. Synthesis, characterization and ethanol vapor sensing performance of SnO₂/Graphene composite film. **Sri Lankan Journal of Physics**, v. 15, n. 0, p. 1, 2015.

JIANG, W.; ZHANG, F.; LIN, Q. Flexible relative humidity sensor based on reduced graphene oxide and interdigital electrode for smart home. **Micro & Nano Letters**, v. 17, n. 6, p. 134–138, 2022.

JIN, L. et al. Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO)-Loaded SnO₂ Nanocomposite and Applications in C₂H₂ Gas Detection. **Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 19, 2016.

JU, H.-M. et al. Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 357–360, 2010.

JUN, L. Q. et al. Simulation of Interdigitated Electrodes (IDEs) Geometry Using COMSOL Multiphysics. **IEEE**, p. 1–6, 2018.

KANAN, S. et al. Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection. **Sensors**, v. 9, n. 10, p. 8158–8196, 2009.

KARIM, N. et al. Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles. **ACS Nano**, v. 11, n. 12, p. 12266–12275, 2017.

KHAN, R.; JAVED, S.; ISLAM, M. Hierarchical Nanostructures of Titanium Dioxide: Synthesis and Applications. **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**, p. 3–40, 2018.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V. **Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2019.

KHUNE, A. S. et al. Highly Selective Chemiresistive SO₂ Sensor Based on a Reduced Graphene Oxide/Porphyrin (rGO/TAPP) Composite. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 12, p. 8108–8123, 2023.

KINLOCH, I. A. et al. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. **Science**, v. 362, n. 6414, p. 547–553, 2018.

KIYANI, M. M. et al. Inhibition of Hyperuricemia and Gouty Arthritis in BALB/c Mice Using Copper Oxide Nanoparticles. **Biological Trace Element Research**, v. 193, n. 2, p. 494–501, 2020.

KO, S. H.; GRIGOROPOULOS, C. P. **Hierarchical Nanostructures for Energy Devices**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.

KOÇANALI, A.; APAYDIN VAROL, E. An experimental study on the electrical and thermal performance of reduced graphene oxide coated cotton fabric. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 9, p. 12915–12927, 2021.

KOCH, K. R. Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganese heptoxide. **Journal of Chemical Education**, v. 59, n. 11, p. 973, 1982.

KOVACICH, R. P. et al. Highly accurate measurement of oxygen using a paramagnetic gas sensor. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 6, p. 1579–1585, 2006.

KOWAKA, M. **Metal Corrosion Damage and Protection Technology**. Allerton Press, 1990.

KRIPPNER, P. et al. MEMS Based Paramagnetic Oxygen Measurement. **IEEE**, p. 2393–2396, 2007.

KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

KUBOZONO, Y. **Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials**. Singapura: Springer, 2019.

LEE, C.-Y.; LEE, G.-B. Humidity Sensors: A Review. **Sensor Letters**, v. 3, n. 1, p. 1–15, 2005.

LI, C. et al. New insight into non-isothermal crystallization of PVA–graphene composites. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 40, p. 22145–22158, 2014.

LI, Z. et al. Functional Properties and Extraction Techniques of Chicken Egg White Proteins. **Foods**, v. 11, n. 16, p. 2434, 2022.

LIBONATI, F.; BUEHLER, M. J. Advanced Structural Materials by Bioinspiration. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 5, p. 1600787, 2017.

LIU, Y. et al. Van der Waals heterostructures and devices. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 9, 2016.

LV, C. et al. Recent Advances in Graphene-Based Humidity Sensors. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 422, 2019.

MALEK ALAIE, M. et al. A novel selective H₂S sensor using dodecylamine and ethylenediamine functionalized graphene oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 97–103, 2015.

MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MERWE, J. W. Van Der. Environmental and Material Influences on the Stress-Corrosion Cracking of Steel in H₂O–CO–CO₂ Solutions. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

MEYER, B. K. et al. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. **physica status solidi (b)**, v. 249, n. 8, p. 1487–1509, 2012.

MILLER, D. R.; AKBAR, S. A.; MORRIS, P. A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 250–272, 2014.

MOHAN, A. N.; MANOJ, B. S.; PANICKER, S. Facile synthesis of graphene-tin oxide nanocomposite derived from agricultural waste for enhanced antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 4170, 2019.

MOHAN, V. B. et al. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 2018.

MORTON, W. E.; HEARLE, J. W. S. **Physical properties of textile fibres**. 4^o edição, England: Woodhead Publishing in association with the Textile Institute, 2008.

MOSELEY, P. T. Solid state gas sensors. **Measurement Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 223–237, 1997.

MUTEE UR REHMAN, H. M. et al. Highly Efficient and Wide Range Humidity Response of Biocompatible Egg White Thin Film. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 1815, 2021.

NAVEEN KUMAR J R. Graphene-Based Metal Oxide Nanocomposites for Gas Sensing Application. **International Journal of Applied Engineering and Management Letters (IJAEML)**, v. 2, n. 2, p. 115, 2018.

NI'MATURROHMAH, D. et al. Copper-Graphene Composite: Electrochemical Synthesis and Structural Characterization. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 333, 2018.

NIYOGI, S. et al. Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4061–4066, 2010.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837–849, 2011.

NUNES, D. et al. Cu₂O polyhedral nanowires produced by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry C*, 27 jun. 2014. v. 2, n. 30, p. 6097.

NUNES, D. et al. Metal oxide nanostructures for sensor applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 043001, 2019.

OLEAN-OLIVEIRA, A. et al. Nanocomposite Materials Based on Electrochemically Synthesized Graphene Polymers: Molecular Architecture Strategies for Sensor Applications. **Chemosensors**, v. 9, n. 6, 2021.

OLIVEIRA, A. E. F. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12005–12015, 2018.

PAN, J. et al. Cu₂O and rGO Hybridizing for Enhancement of Low-Concentration NO₂ Sensing at Room Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 31, p. 10086–10094, 2018.

PEREZ, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. **Jom**, v. 65, n. 8, p. 1033–1042, 2013.

PEVELER, W. J. et al. Detection of explosive markers using zeolite modified gas sensors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2613, 2013.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**. Noyes Publications, p. 262–264, 1994.

POH, T. Y. et al. Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 15, n. 1, 2018.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 5–8, 2007.

POPOOLA, L. T. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 1–15, 2013.

QIN, Z.; BUEHLER, M. J. Hierarchical nanostructures for functional materials. **Nanotechnology**, v. 29, n. 28, p. 280201, 2018.

RAJU, P.; LI, Q. Review—Semiconductor Materials and Devices for Gas Sensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 5, p. 057518, 2022.

RAMÍREZ-AMADOR, R. et al. The Influence of Deposition Time on the Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of ZnO-rGO Nanocomposite Thin Films Grown in a Single Step by USP. **Crystals**, v. 10, n. 2, p. 73, 2020.

RICHARDS, F. J. A Flexible Growth Function for Empirical Use. **Journal of Experimental Botany**, v. 10, n. 2, p. 290–301, 1959.

SAADAT NIAVOL, S.; MILANI MOGHADDAM, H. SnO₂ nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposite for fast ethanol vapor sensing at a low operating temperature with an excellent long-term stability. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 5, p. 6550–6569, 2021.

SARANYA, M. et al. Solvothermal Preparation of ZnO/Graphene Nanocomposites and Its Photocatalytic Properties. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 5, n. 3, p. 349–354, 2013.

SARANYA, M.; RAMACHANDRAN, R.; WANG, F. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 4, p. 454–460, 2016.

SARKAR, C.; DOLUI, S. K. Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 60763–60769, 2015.

SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.

STEFANESCU, D. M. et al. A Comparative Study of Graphite Growth in Cast Iron and in Analogous Systems. **International Journal of Metalcasting**, v. 12, n. 4, p. 722–752, 2018.

TAI, H. et al. ZnO Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Bilayer Thin Films for Improved NH₃-Sensing Performances at Room Temperature. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 130, 2016.

TARCAN, R. et al. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 4, p. 1198–1224, 2020.

TODD, K. Canary in the old growth. Paonia, Colorado: **High Country News**, 2009.

VARADAN, V. K. et al. Carbon Nanomaterials. **Nanoscience and Nanotechnology in Engineering**. WORLD SCIENTIFIC, p. 107–152, 2010,.

VELMURUGAN, V. et al. Synthesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 145–151, 2016.

VILLALOBOS, E.; MARCO, J. F.; YÁÑEZ, C. Reduced Graphene Oxide as a Platform for the Immobilization of Amino-Cyclodextrins. **Micromachines**, v. 14, n. 4, p. 746, 2023.

WANG, Y. et al. High-Sensitivity Wearable and Flexible Humidity Sensor Based on Graphene Oxide/Non-Woven Fabric for Respiration Monitoring. **Langmuir**, v. 36, n. 32, p. 9443–9448, 2020.

WINSEN. Hydrogen Sulfide Gas Sensor. **MQ136 datasheet**, 2015.

WU, J. et al. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2826–2830, 2010.

WU, Z.-S. et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. **Nano Energy**, v. 1, n. 1, p. 107–131, 2012.

XU, L. et al. Interfacial Interactions of Semiconductor with Graphene and Reduced Graphene Oxide: CeO₂ as a Case Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20350–20357, 2014.

YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide Semiconductor Gas Sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63–75, 2003.

YIN, L. et al. Microwave-assisted preparation of hierarchical CuO@rGO nanostructures and their enhanced low-temperature H₂S-sensing performance. *Applied Surface Science*, v. 476, p. 107–114, 2019.

YOSHIMURA, R. et al. Highly Sensitive Laser Based Trace-gas Sensor Technology and Its Application to Stable Isotope Ratio Analysis. **NTT Technical Review**, v. 12, 2014.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions-a review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 241–245, 2007.

YUAN, W.; SHI, G. Graphene-based gas sensors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10078–10091, 2013.

YUN, Y. J. et al. A Novel Method for Applying Reduced Graphene Oxide Directly to Electronic Textiles from Yarns to Fabrics. **Advanced Materials**, v. 25, n. 40, p. 5701–5705, 2013.

YUN, Y. J. et al. Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

YUN, Y. J. et al. Highly conductive and environmentally stable gold/graphene yarns for flexible and wearable electronics. **Nanoscale**, v. 9, n. 32, p. 11439–11445, 2017.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, 2007.

ZAYYOUN, N. et al. The effect of pH on the synthesis of stable Cu₂O/CuO nanoparticles by sol–gel method in a glycolic medium. **Applied Physics A**, v. 122, n. 5, p. 488, 2016.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2329–2339, 2013.

ZHOU, L. et al. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity. **Nanoscale**, v. 5, n. 4, p. 1564, 2013.

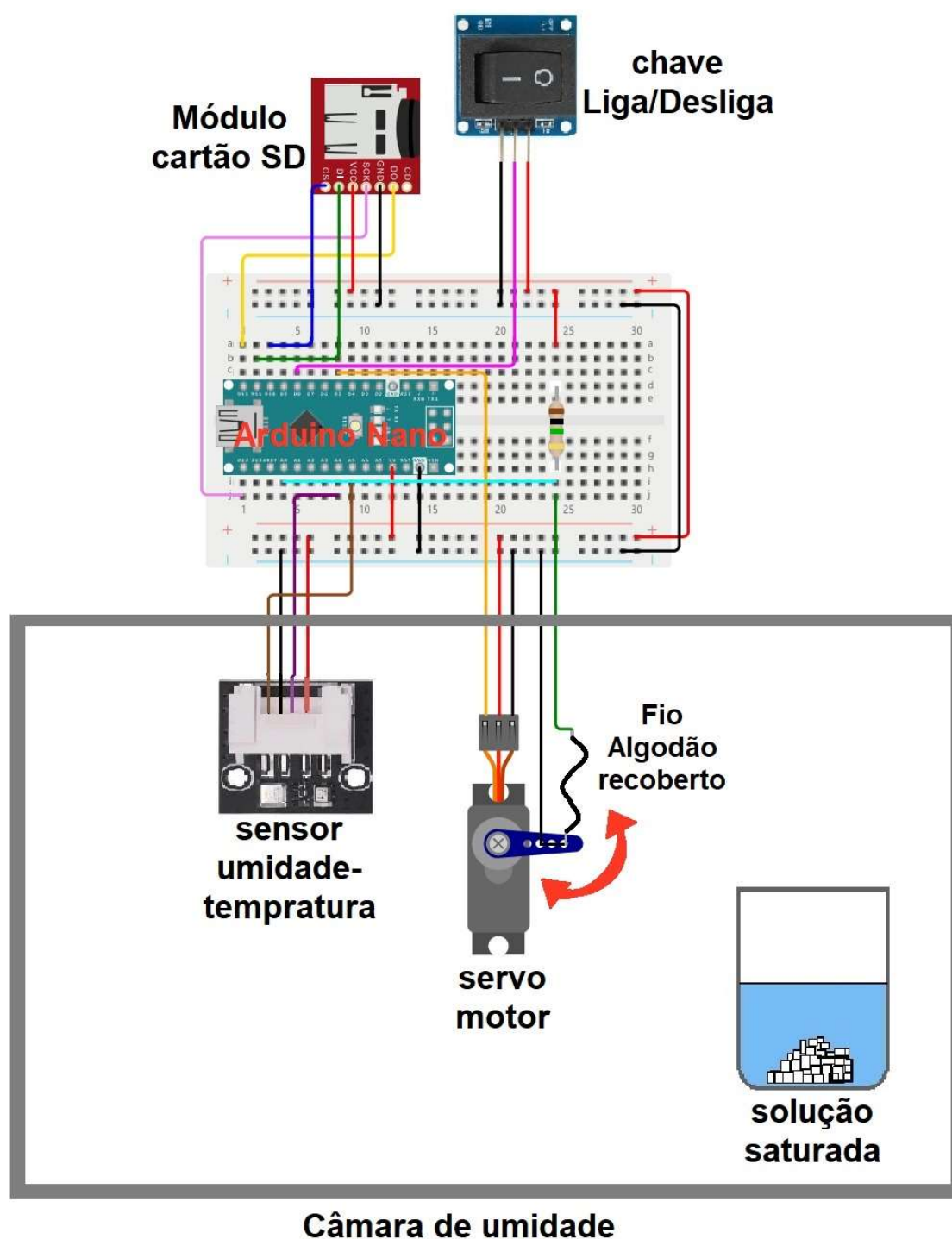
ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

ZHU, Y.; LI, C.; CAO, C. Strongly coupled mesoporous SnO₂–graphene hybrid with enhanced electrochemical and photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11860, 2013.

ZONTA, G. et al. Overview of Gas Sensors Focusing on Chemoresistive Ones for Cancer Detection. **Chemosensors**, v. 11, n. 10, p. 519, 2023.

ZÖPFL, A. et al. Reduced graphene oxide and graphene composite materials for improved gas sensing at low temperature. **Faraday Discuss.**, v. 173, p. 403–414, 2014.

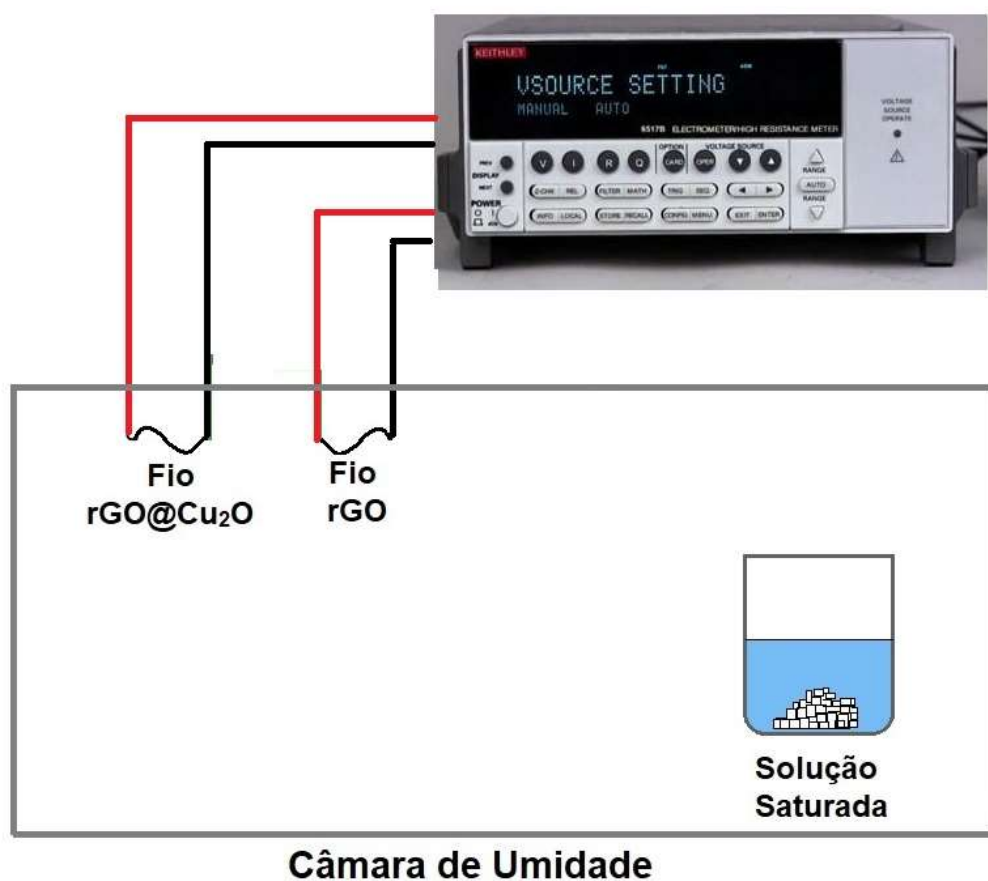
APÊNDICE A – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O TESTE DE FLEXÃO DAS AMOSTRAS DE FIOS REVESTIDOS.



Fonte: O Autor (2024)

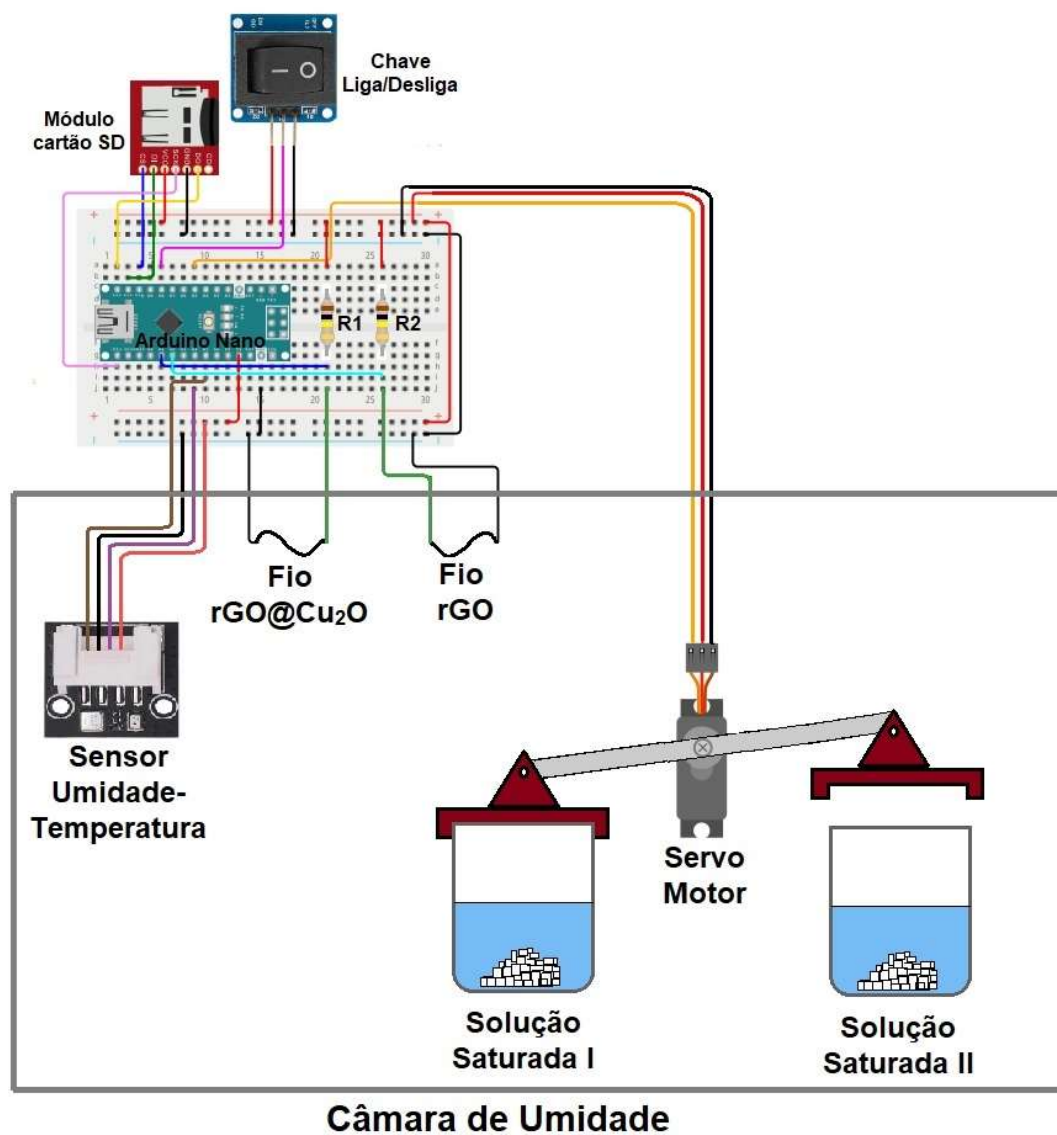
APÊNDICE B – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA EXTRAÇÃO DA CURVA I-V CARACTERÍSTICA.

Eletrômetro



Fonte: O Autor (2024)

APÊNDICE C – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O TESTE DE VARIAÇÕES DE UMIDADE EM REPETIÇÕES CÍCLICAS



Fonte: O Autor (2024)

**APÊNDICE D – DADOS COLETADOS DAS RESISTÊNCIAS DOS FIOS
REVESTIDOS COM NANOCOMPÓSITO DE CU2O@RGO EM FUNÇÃO DO
COMPRIMENTO.**

Amostras	Resistência (kΩ)						RR (%)
	5 mm	10 mm	20 mm	30 mm	40 mm	50 mm	
1	91	101	200	485	592	688	39,22
	45	83	183	446	366	698	
	59	78	296	477	486	728	
2	107	118	187	468	650	657	31,63
	35	126	239	378	665	738	
	71	67	387	479	492	846	
3	88	130	389	540	519	766	27,41
	59	122	428	367	630	797	
	58	101	225	398	660	771	
Média	68,11	102,89	281,56	448,67	562,22	743,22	32,75
Desvio	23,29	22,84	96,59	57,00	102,72	58,67	5,98

Fonte: O Autor (2024)

**APÊNDICE E – DADOS COLETADOS DAS RESISTÊNCIAS DOS FIOS
REVESTIDOS COM RGO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO.**

Amostras	Resistência (kΩ)					
	10 mm	20 mm	30 mm	40 mm	50 mm	RR (%)
1	32	162	217	295	342	3,45
	40	194	212	308	365	
	76	67	175	330	518	
2	136	207	245	350	457	9,50
	68	132	245	316	433	
	95	173	217	329	422	
3	88	155	251	377	424	5,91
	78	154	229	319	409	
	103	216	255	377	473	
Média	79,56	162,22	227,33	333,44	427	6,29
Desvio	31,66	44,89	25,35	29,02	53,34	2,48

Fonte: O Autor (2024)

ANEXO A – COMPORTAMENTO DE DETECÇÃO DE DIFERENTES ÓXIDOS METÁLICOS PARA VÁRIAS ESPÉCIES DE GÁS.

Gás	Óxidos metálicos																
	Al	Bi	Cd	Ce	Cr	Co	Cu	Ga	In	Fe	Mo	Ni	Nb	Sn	Ti	W	Zn
Acetaldeído (CH ₃ CHO)														X			
Acetona (CH ₃ COCH ₃)			X							X			X	X			X
Amônia (NH ₃)					X	X		X	X		X	X	X	X	X	X	X
Arsine (AsH ₃)														X			
Benzeno (C ₆ H ₆)														X			
Butano (C ₄ H ₁₀)	X							X	X	X				X			X
Butanol (C ₄ H ₁₀ O)									X				X	X			X
Cloro (Cl)									X					X			
Dióxido de carbono (CO ₂)	X	X	X	X	X	X	X			X		X		X	X		X
Dióxido de enxofre (SO ₂)												X		X			
Etano (C ₂ H ₆)																	X
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	X			X			X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Fosfina (PH ₃)														X			
Hidrogênio (H ₂)	X	X	X	X	X		X		X	X		X		X	X	X	X
Metano (CH ₄)					X	X		X		X		X		X	X		X
Metanol (CH ₃ OH)	X			X										X	X		
Monóxido de carbono (CO)		X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NO, NOT, NO ₂					X	X		X		X	X	X		X	X	X	X
Oxigênio (O ₂)	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X
Ozônio (O ₃)									X	X	X			X	X	X	X
Propano (C ₃ H ₈)						X		X	X	X				X			X
Propanol (C ₃ H ₇ OH)									X				X	X	X		X
Sulfato de hidrogênio (H ₂ S)				X			X							X		X	X

Fonte: Adaptado de (ERANNA et al., 2004).