



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE GASES**

**Autora: Luiza Conceição de Araújo
Orientadora: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF
2015**



LUIZA CONCEIÇÃO DE ARAÚJO

**ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÃO COMO
SENSORES DE GASES**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

Co-Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Andres Miranda Cerda

**Brasília, DF
2015**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Conceição de Araújo, Luiza.

Estudo de Materiais Nanoestruturados para Aplicação como Sensores de Gases / Luiza Conceição de Araújo. Brasília: UnB, 2015. 51 p.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla.

1. Detecção de Gases.
2. Materiais Nanoestruturados.
3. Caracterização Elétrica
4. Sensores de Gases.

Professora Orientadora: Hidalgo Falla, Maria del Pilar.
Estudo de Materiais Nanoestruturados para Aplicação como Sensores de Gases.

CDU Classificação



**ESTUDO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÃO COMO
SENSORES DE GASES**

Luiza Conceição de Araújo

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 02/07/2015 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/FGA
Orientadora

Prof. Dr. Rodrigo Andres Miranda Cerda, UnB/FGA
Co-Orientador

Prof. Dr. José Antonio Huomani Coaquira, UnB/FIS
Membro Convidado

Prof. Dr. Márcio Talhavini, DPF/DF
Membro Convidado

Brasília, DF
2015

Esse trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e coragem.

Agradeço a minha família, meus pais e irmãos que, com muito carinho, me apoiaram, ajudaram e incentivaram durante todo o curso de engenharia.

Agradeço a professora orientadora Dra. Pilar, pela paciência na orientação, incentivo e ensinamentos durante a realização do trabalho.

Agradeço ao professor co-orientador Dr. Rodrigo Cerda, pelo apoio e disposição em ajudar no trabalho.

Agradeço ao apoio do Dr. Márcio Talhavini, do Laboratório de Criminalística da Polícia Federal, pela disposição e ajuda nas análises, necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Henrique Peres da USP – SP por toda a sua ajuda, dedicação e apoio para se tornar possível a realização do trabalho.

Agradeço a todos os colegas de sala e professores do curso de Engenharia da UnB Gama que forneceram bons ensinamentos durante cada etapa do curso.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.” Charles Chaplin

RESUMO

O interesse na detecção de gases e na determinação de sua composição tem recebido constante atenção nos últimos anos. A detecção de gases é importante para o controle de emissões industriais e veiculares, segurança pública e monitoramento ambiental. O presente trabalho aborda o estudo de materiais nanoestruturados para aplicação como sensores de gases. Realizou-se uma revisão da literatura sobre os materiais: nanotubos de carbono (NTC) e porfirina, analisando suas principais características para uso na detecção de gases. Foram utilizados os NTC funcionalizados com porfirina como materiais de estudo por terem suas características elétricas melhoradas. Foram abordados os métodos de caracterização estrutural para o estudo dos materiais, tais como, difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Espectrometria Raman. O gás de interesse a ser analisado foi coletado na indústria AmBev, localizada no Gama - DF, e posteriormente, analisado pela espectroscopia de infravermelho. Os materiais nanoestruturados foram aplicados em substratos para a realização do sensoriamento, utilizou-se o equipamento de caracterização elétrica para obter respostas ao sensoriamento. Para a realização da caracterização foi montado um sistema de injeção de gases, uma câmara de ensaios, onde é colocado o sensor para análise, e um sistema de ligação que faz o contato entre câmara de ensaios e o equipamento de caracterização. Os resultados obtidos mostram uma curva da resistência versus tempo para: ar, gás coletado, vapor de etanol e vapor de água. Os resultados foram analisados e verificou-se a sensibilidade de cada sensor, seletividade, tempo de resposta e temperatura de trabalho.

Palavras-chave: Detecção de Gases. Materiais Nanoestruturados. Caracterização Elétrica. Sensores de Gases.

ABSTRACT

The interest in gas detection and the determination of its composition has been receiving constant attention in recent years. The gas detection is important for the control of industrial and vehicular emissions, public safety and environmental monitoring. This paper describes the study of nanostructured materials for application as gas sensors. We have reviewed about some materials: carbon nanotubes (CNTs) and porphyrin, analyzing its main features for use in gas detection. Some methods for structural characterization were analyzed for the study of materials, such as Infrared Spectroscopy (FTIR), Electron Microscopy (SEM) and Raman Spectrometry. The gas of interest to be analyzed was collected in AmBev industry (Gama - DF) and then analyzed by infrared spectroscopy. The nanostructured materials have been applied in substrates to perform the gas sensing, the electrical device was used to characterize the sensing responses. A gas injection system was built to perform the characterization, a chamber tests was construction for the sensor analysis, and it was placed a connection system which makes the contact between the chamber testing and characterization equipment. The results show a resistance versus time curve for air, collected gas, ethanol vapor and water vapor. The results were analyzed and found sensitivity, selectivity, response time and temperature work for each sensor.

Keywords: Gas Detection. Nanostructured Materials. Electrical Characterization. Gas Sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de um dos primeiros fulerenos a ser descoberto, C ₆₀	6
Figura 2. Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs).....	7
Figura 3. Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs).	7
Figura 4. Camadas finas da amostra sendo depositadas por um pincel na superfície do substrato.....	8
Figura 5. Diagrama esquemático da fabricação de um sensor de gás com NTC a partir do método de dieletroforese (DEP) (WANG e YEOW, 2009).	9
Figura 6. Funcionalização do NTC: abertura de extremidades (a), rompimento lateral (b) e grupos funcionais (c) (MAI, 2011).....	10
Figura 7. Imagem de um SWCNT funcionalizado (FALLA <i>et al</i> , 2013).	11
Figura 8. Anel da porfirina.	11
Figura 9. Estrutura da tetrafenilporfirina.....	12
Figura 10. Sensores do tipo resistores (YAMAZOE e SHIMANOE, 2007).....	14
Figura 11. Interação NTC funcionalizados com Porfirina.	16
Figura 12. Bolsa para coleta de gases.....	16
Figura 13. Estação de tratamento de efluentes industriais na AmBev.	17
Figura 14. Equipamento de Microscopia de Varredura da Polícia Federal Brasília.	18
Figura 15. Porta-amostra para análise no MEV.	18
Figura 16. Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho.....	19
Figura 17. Câmara de gases e Equipamento de Infravermelho (FTIR).....	20
Figura 18. Substrato de alumina composto por quatro pares de trilhas de ouro (HIDALGO <i>et al</i> , 2008).....	21
Figura 19. Procedimento de preparação dos substratos; Aplicação do material com pincel no substrato de alumina (a); Forno com os substratos (b).	22
Figura 20. Equipamento de Caracterização Elétrica.	24
Figura 21. Sistema de injeção de gases.	25
Figura 22. Esquemático do sistema de injeção de gases.	26
Figura 23. Câmara de ensaio e contatos eletrônicos entre o sensor e o equipamento.	27
Figura 24. NTC Simples Funcionalizado (a); NTC Simples Funcionalizado com Porfirina (b); NTC Parede Múltipla Funcionalizado (c); NTC Parede Múltipla Funcionalizado com Porfirina (d);	28
Figura 25. Espectro no infravermelho comparando os NTC puro com os NTC funcionalizados.....	29
Figura 26. Espectro no infravermelho comparando os NTC puro com os NTC funcionalizados com porfirina.	30
Figura 27. Espectro no infravermelho para amostra líquida do NTC de parede simples funcionalizado.	30
Figura 28. Espectro no infravermelho para amostra líquida do NTC de parede múltipla funcionalizado.	31
Figura 29. Espectro do gás coletado da AmBev.....	31
Figura 30. Espectro do Metano (NIST, 1964).	32
Figura 31. Espectro do etanol em fase gasosa.	32
Figura 32. Espectro do etanol (SILVERSTEIN <i>et al</i> , p. 151, 1991).	33
Figura 33. Espectro Raman: NTC Parede Simples (a); NTC Simples Funcionalizado(b); NTC Parede Múltipla (c); NTC Parede Múltipla Funcionalizado (d).	34
Figura 34. Sensor 1 - NTC Funcionalizado com Porfirina: parede simples (a) e parede múltipla (b).	35

Figura 35. Sensor 2 - NTC Puro: parede simples (a) e parede múltipla (b).	35
Figura 36. Sensor 3 - NTC Funcionalizado: parede simples (a) e parede múltipla (b).	36
Figura 37. Sensor do tipo resistor (ERANNA, 2012).	36
Figura 38. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença de ar.	37
Figura 39. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença do gás metano Ambev.	38
Figura 40. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença de vapor de etanol.	38
Figura 41. Curva R/t para NTC puro de parede simples na presença de ar, metano e etanol. .	39
Figura 42. Curva R/t para NTC puro de parede múltipla, na presença de ar, metano e etanol.	40
Figura 43. Curva R/t para NTC puro de parede simples na presença de vapor de água.	40
Figura 44. Curva R/t para NTC puro de parede múltipla na presença de vapor de água.	41
Figura 45. Curva R/t para NTC funcionalizado de parede simples na presença de ar, metano e etanol.	41
Figura 46. Curva R/t para NTC funcionalizado de parede múltipla na presença de ar, metano e etanol.	42
Figura 47. Representação esquemática das etapas do sensoriamento de gases (ERANNA, 2012).	44
Figura 48. Sensor Comercial (Futurlec, 2015).	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera.	3
Tabela 2. Métodos de caracterização estrutural.....	14
Tabela 3. Lista dos Nanosensores.	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG – Cromatografia Gasosa

CVD – Deposição Química de Vapor

DEP – Método de Dieletoforese

DPF-DF - Departamento de Polícia Federal do Distrito Federal

EID - Eletrodos Interdigitados

FGA – Faculdade Gama

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GB - *Grain Boundaries*

HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

LAB. N-TEC - Laboratório de Nanotecnologia da UnB – Campus Gama

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT – *Multiwalled carbon nanotubes*

NEMS - *Nano Electro Mechanical Systems*

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

NTC – Nanotubos de Carbono

MP – Material particulado

SEM - *Scanning Electron Microscope*

SMU – *Source Monitor Units*

SWCNT – *Single-walled carbon nanotubes*

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

USP-SP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. APRESENTAÇÃO.....	1
1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	1
1.3. JUSTIFICATIVA	4
1.4. OBJETIVOS	5
1.4.1. Objetivo Geral	5
1.4.2. Objetivos Específicos	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	6
2.1.1 Nanotubos de Carbono	6
2.1.1.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....	9
2.1.2 Porfirina	11
2.1.3 Interação Nanotubos de Carbono e Porfirina	12
2.2 NANOSENSORES DE GASES.....	13
2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	14
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
3.1 INTERAÇÃO NANOTUBOS DE CARBONO COM PORFIRINA	15
3.2 COLETA DE GASES	16
3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	17
3.3.1 Microscopia de Varredura (MEV).....	17
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho	18
3.3.2.1 Amostras Sólidas	19
3.3.2.2 Amostras Líquidas	19
3.3.2.3 Amostras Gasosas.....	20
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	20
3.4 PREPARAÇÃO DOS NANOSENSORES	21
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	28
4.1.1 Microscopia de Varredura	28
4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho	29

4.1.3 Espectroscopia Raman.....	33
4.2.1 Caracterização como Resistores	35
4.2.2 Caracterização com Injeção de Gases	37
4.2.2.1 Mecanismo Sensorial.....	42
4.2.2.2 Sensibilidade do Sensor.....	44
4.2.2.3 Tempo de Resposta e Recuperação	45
4.2.2.4 Temperatura.....	45
5. CONCLUSÃO.....	46
Referências Bibliográficas	48

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

O presente trabalho é uma monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC) da Universidade de Brasília, campus Gama, em parcerias com o Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP-SP) e com o Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal DF (DPF-DF).

A organização do trabalho foi feita em capítulos: o Capítulo 1 é composto pela introdução do trabalho; o Capítulo 2 é composto pela revisão bibliográfica; o Capítulo 3 remete aos procedimentos experimentais realizados; o Capítulo 4 apresenta os resultados e discussão e o Capítulo 5 a conclusão.

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Nos últimos anos, o interesse na detecção de gases e na determinação da sua composição teve um aumento significativo devido, principalmente, à emissão de gases poluentes por veículos automotivos, bem como por indústrias.

Os poluentes do ar são geralmente considerados como substâncias adicionadas ao ar por atividades humanas e que têm efeito adverso sobre o meio ambiente. Esses poluentes existem na forma de gases, partículas pequenas de sólidos (particulados), ou gotículas de líquido dispersas em um gás (chamadas aerossóis). Os poluentes emitidos em maior quantidade pelas atividades humanas são o monóxido de carbono (CO), os óxidos de enxofre (SO_x), o material particulado (MP), os hidrocarbonetos (C_nH_{2n} e C_nH_{2n+2}) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (HINRICHS *et al.*, 2010).

O crescente uso de veículos e a inobservância às legislações ambientais têm contribuído a cada dia para a deterioração da qualidade do ar, da saúde e do meio ambiente. O aumento da emissão desses gases, provenientes da combustão, gera a necessidade de se desenvolver políticas de mitigação que tenham como resposta minimizar os prejuízos da

qualidade do ar, em busca pela preservação do homem e pelo resguardo do meio ambiente (PORFIRIO, 2008).

Outra fonte que contribui para o aumento da poluição atmosférica são as indústrias, que incluem as usinas termoelétricas, usinas de ferro e aço, de gás, fábricas de cerâmicas, ácidos sulfúrico e nítrico, fertilizantes, metalurgia do alumínio, fornos de cobre e muitos outros processos industriais em pequena escala (BENN e McAULIFFE, 1981).

A Tabela (1) relaciona os principais poluentes que afetam a qualidade da atmosfera, bem como suas características, origens principais e seus efeitos ao meio ambiente (CETESB, 2013).

Tabela 1. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera.

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos Gerais ao Meio Ambiente
Partículas Inaláveis Finas (MP _{2,5})	Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc, que podem permanecer no ar e percorrer longas distâncias. Faixa de tamanho < 2,5 micra.	Processos de combustão (industrial, veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfato e nitrato, entre outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), poeira ressuspensa, aerossol secundário (formado na atmosfera).	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 50 micra.	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Fonte: CETESB, 2013.

1.3. JUSTIFICATIVA

O interesse na detecção de gases e na determinação de sua composição tem recebido constante atenção nos últimos anos. A detecção é importante para o controle de emissões industriais e veiculares, segurança pública e monitoramento ambiental (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

Os sensores de gases são dispositivos que quando expostos às espécies de gases, podem alterar uma ou mais das suas propriedades físicas, tais como, a massa, condutividade elétrica ou propriedades dielétricas, de maneira a quantificar e mensurar essas propriedades. Essas alterações emitem um sinal elétrico, cuja magnitude é proporcional à concentração do gás sob teste, que é mensurada como a quantidade de gás no qual o sensor de medição é exposto. Essas alterações, em alguns casos, podem ser espontâneas ou podem tardar alguns minutos ou mais. O dispositivo deve mostrar uma resposta reversa após a saída do gás, que pode demorar alguns minutos ou horas dependendo da natureza do material e do gás de análise. Atualmente, várias técnicas são utilizadas com a finalidade de detecção de gases e cada técnica tem suas vantagens e desvantagens. Dependendo da natureza do material, cada sensor é caracterizado por ser sensível a um grupo de uma família de gases e semelhantemente, cada gás pode ser detectado por diferentes materiais (ERANNA, 2012).

Segundo Conté-de Jesús *et al* (2013) esses dispositivos têm uma grande demanda em diversas aplicações, tais como, poluição ambiental, emissões industriais, segurança pública, agricultura, aeronáutica, aeroespacial, entre outras. As características desejáveis dos sensores de gases são seletividade para diferentes gases, sensibilidade em baixas concentrações, rápida resposta, temperatura ambiente de operação (alguns dispositivos exigem altas temperaturas de operação), baixo consumo de energia, baixo custo, pouca manutenção e portabilidade.

Segundo Eranna (2012) nos últimos anos muitas pesquisas estão sendo direcionadas ao desenvolvimento de pequenos dispositivos para o sensoriamento de gases em aplicações práticas e de campo, para o monitoramento de gases tóxicos e do meio ambiente. Com a crescente demanda na procura de sensores de gases com maior sensibilidade e seletividade, intensos esforços estão sendo realizados através de pesquisas com o intuito de encontrar materiais com a superfície e propriedades adequadas para serem utilizados nestes dispositivos como um elemento de detecção.

Recentemente, Jiménez-Cadena *et al* (2007) realizaram uma revisão sobre os principais estudos da avaliação de sensores de gás que utilizam nanomateriais. As principais características desses dispositivos possibilitaram o conhecimento sobre as propriedades desses

sensores quando aplicados com diferentes materiais, tais como, óxidos metálicos, polímeros orgânicos e nanotubos de carbono.

Segundo Jiménez-Cadena *et al* (2007) uma das características dos materiais nanoestruturados é a grande razão de superfície área/volume, que favorece a adsorção dos gases no sensor e pode aumentar a sensibilidade do dispositivo.

É importante realizar uma caracterização dos gases e dos materiais a serem utilizados como elementos de detecção. Para isso, os gases a serem detectados podem ser avaliados através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ou cromatografia gasosa (CG) e os nanomateriais podem ser avaliados por diferentes métodos de caracterização estrutural, tais como, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS).

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver nanosensores utilizando os nanotubos de carbono, para a detecção dos gases: metano, ar, vapor de etanol e vapor de água.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Estudar os materiais: Nanotubos de Carbono e Porfirina, para aplicação em nanosensores.
- Realizar análises em FTIR, Espectroscopia Raman e MEV para a caracterização dos gases e dos nanomateriais;
- Desenvolver nanosensores a base de substratos de alumina;
- Elaborar um sistema para a realização da detecção de gases;
- Realizar análises de condutividade elétrica com os nanosensores, utilizando o equipamento de caracterização elétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

2.1.1 Nanotubos de Carbono

Desde a descoberta por Iijima em 1991, os nanotubos de carbono são alvos de interesse em pesquisas devido à sua geometria única, morfologia e outras propriedades. A preparação desses materiais, suas propriedades (tais como, eletrônica, mecânica, térmica e ótica) e suas aplicações em vários campos têm sido estudadas intensamente. Trabalhos teóricos e de simulações estão sendo realizados a fim de entender esse material nanométrico e seus fenômenos (WANG e YEOW, 2009).

Os nanotubos de carbono (NTC) são macromoléculas cristalinas que se assemelham a fios de corda ou barbante. Eles são construídos ao redor de uma das maiores forças de ligação da natureza: a ligação covalente entre dois átomos de carbono, o tipo de ligação em que os átomos se unem por meio de pares eletrônicos (ROSSO, 2001).

O carbono em fase sólida pode existir em três formas alotrópicas: grafite, diamante e “buckminsterfulerenos” ou fulerenos. O diamante tem uma estrutura cristalina, onde cada carbono em hibridização sp^3 encontra-se ligado com outros quatro átomos de carbono em um arranjo tetraédrico. A forma cristalina do diamante é responsável pela sua extrema dureza (é o material mais duro conhecido). O grafite é feito por camadas de folhas planas de átomos de carbono em hibridização sp^2 interligados em uma estrutura hexagonal. Essa geometria de ligações químicas é responsável pela boa condutividade elétrica do grafite.

Os nanotubos pertencem à família estrutural dos fulerenos. Os fulerenos correspondem à terceira forma alotrópica do carbono e consistem na família de moléculas cilíndricas com todos os átomos de carbono em hibridização sp^2 . A Figura (1) ilustra o modelo de um dos primeiros fulerenos a ser descoberto, C_{60} (HENNRICH *et al*, 2006).



Figura 1. Modelo de um dos primeiros fulerenos a ser descoberto, C_{60} .

Existem dois tipos de nanotubos: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs – *single-walled carbono nanotubes*) (Fig. 2) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs – *multiwalled carbono nanotubes*) (Fig. 3). Os SWCNTs podem ser considerados como uma única camada de átomos de grafite enrolada em forma cilíndrica com um diâmetro de vários nanômetros, e comprimento na ordem de 1-100 micros. Os MWCNTs consistem em múltiplas camadas de grafite envolvidos juntos para formar um tubo, compartilhando o mesmo eixo central (WANG e YEOW, 2009).

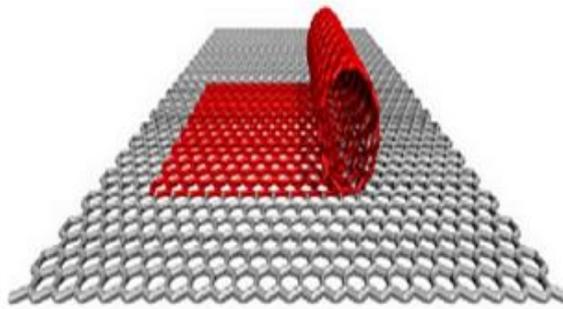


Figura 2. Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs).

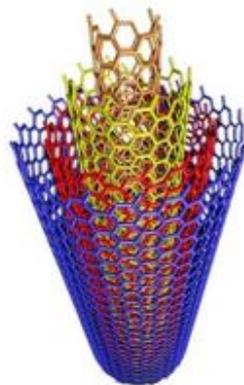


Figura 3. Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs).

A estrutura dos nanotubos de carbono (NTC) apresentam propriedades elétricas, físicas e químicas características. Mecanicamente, os NTC são fibras rígidas e fortes devido às ligações sp^2 carbono-carbono. Termicamente, os NTC têm uma alta estabilidade térmica no vácuo e ar. Em termos de propriedades elétricas, os NTC podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo do diâmetro do tubo e da sua quiralidade (direção na qual as folhas de grafite estão enroladas para formar o tubo) (WANG e YEOW, 2009).

Segundo Jiménez-Cadena *et al* (2007), devido às suas propriedades físicas e eletrônicas, os SWCNT e MWCNT têm sido utilizados em diferentes tipos de sensores. A aplicação dos NTC para o sensoriamento de gases tem diversas vantagens tais como, o tempo rápido de resposta e de recuperação, alta sensibilidade, respostas à temperatura ambiente, pouco consumo de energia e baixos custos operacionais.

De acordo com Bergoli (2009) diversas técnicas podem ser utilizadas na síntese de NTC, os métodos de preparação mais utilizados são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação do carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. Por outro lado, o método de CVD se baseia na deposição de vapores precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador.

De acordo com Wang e Yeow (2009) existem vários métodos de deposição dos NTC em sensores de gases com trilhas interdigitadas ou eletrodos interdigitados (EID). Destacam-se dois métodos simples, a deposição por gotejamento ou a aplicação por pintura, onde uma solução dos NTC com água ou álcool é depositada sobre a trilha com o auxílio de uma seringa ou pincel (Fig.4). Outro método bastante eficaz é o processo de dieletroforese (DEP) (Fig. 5), esse método trata-se de uma deposição controlada do material entre os EID. Nesse processo uma pequena quantidade de solução de NTC suspensos em álcool é despejada sobre os EID através de uma bomba peristáltica. A aplicação é realizada com potencial elétrico alternado, a partir de uma frequência e amplitude ajustadas com o auxílio de um gerador de funções e um osciloscópio. Após a aplicação, o processo é interrompido e o etanol evaporado a temperatura ambiente.

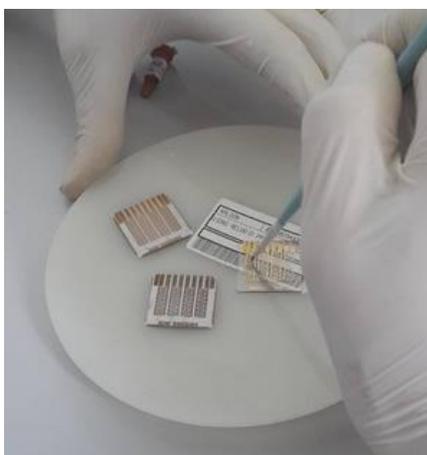


Figura 4. Camadas finas da amostra sendo depositadas por um pincel na superfície do substrato.

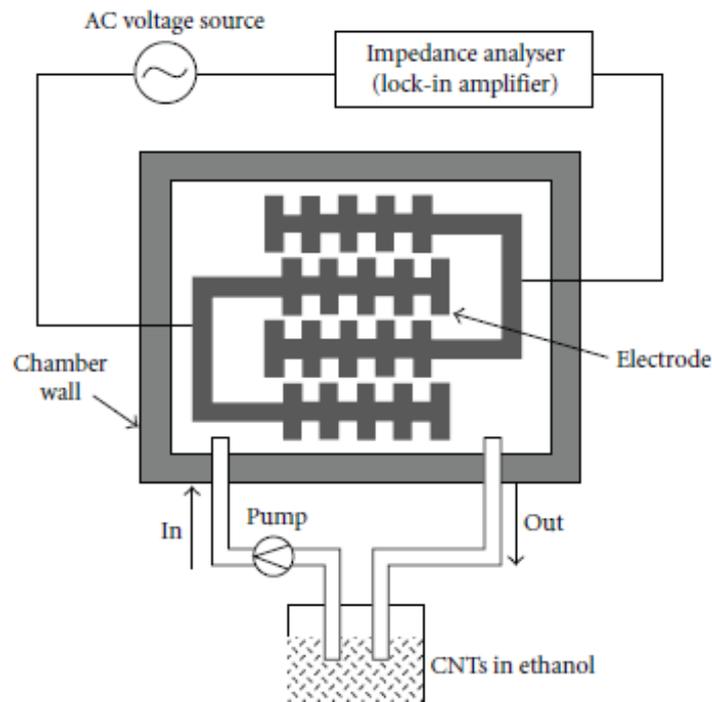


Figura 5. Diagrama esquemático da fabricação de um sensor de gás com NTC a partir do método de dielectroforese (DEP) (WANG e YEOW, 2009).

2.1.1.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização dos nanotubos de carbono é um processo químico que ocorre através da quebra das ligações desses materiais, esse processo altera as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos. Essas mudanças estão associadas à criação de grupamentos superficiais durante tratamentos químicos. Esses tratamentos podem levar à abertura das extremidades dos tubos, o que permite o acesso de moléculas reagentes ao seu interior, mas também pode conduzir ao rompimento lateral das paredes (Fig. 6). Como consequência obtém-se tubos que apresentam uma elevada densidade de grupos funcionais superficiais em suas extremidades (MAI, 2011).

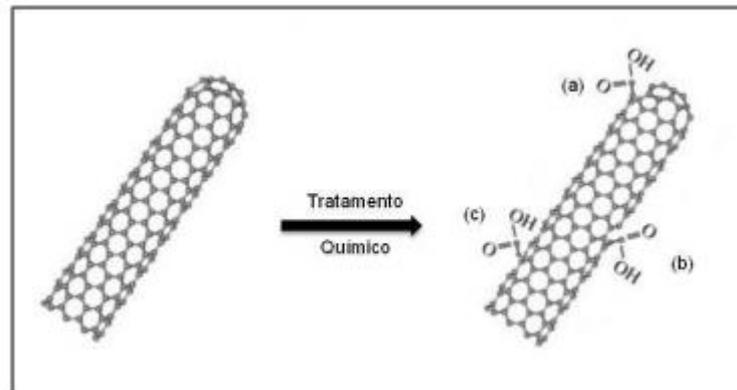


Figura 6. Funcionalização do NTC: abertura de extremidades (a), rompimento lateral (b) e grupos funcionais (c) (MAI, 2011).

O trabalho realizado por DINIZ *et al* (2010) descreve a preparação dos nanotubos de carbono funcionalizados a partir de uma determinada quantidade de nanotubos de carbono de parede simples ou de parede múltipla (SWCNT/MWCNT), em pó, dispersos em ácido nítrico concentrado (HNO_3). O processo consiste na mistura dos NTC com ácido nítrico na proporção de 0,5 mg de NTC para 1mL de HNO_3 (7M) seguido de refluxo por 5 horas. Em uma etapa posterior os NTC são centrifugados a 3000 rpm por 15 min e lavados com água destilada para retirar impurezas e excesso de ácido nítrico. A limpeza é repetida 3 vezes até atingir pH 2, nesta etapa os carbonos amorfos foram removidos e os NTC funcionalizados apresentam grupos carboxílicos em suas extremidades. Posteriormente, o pH é corrigido para 7 utilizando uma solução de hidróxido de potássio (KOH).

Esses NTC funcionalizados passam a apresentar superfície de maior atividade. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas, tornando-os sensores capazes de detectar traços da substância em análise com alta seletividade. Os sensores feitos com NTC funcionalizados possuem uma maior sensibilidade, rápida resposta e amplo alcance de detecção (YANG *et al*, 2014).

A Figura (7) mostra a imagem de um SWCNT funcionalizado obtida através de um microscópio de transmissão de elétrons (em inglês - *High Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) (FALLA *et al*, 2013).

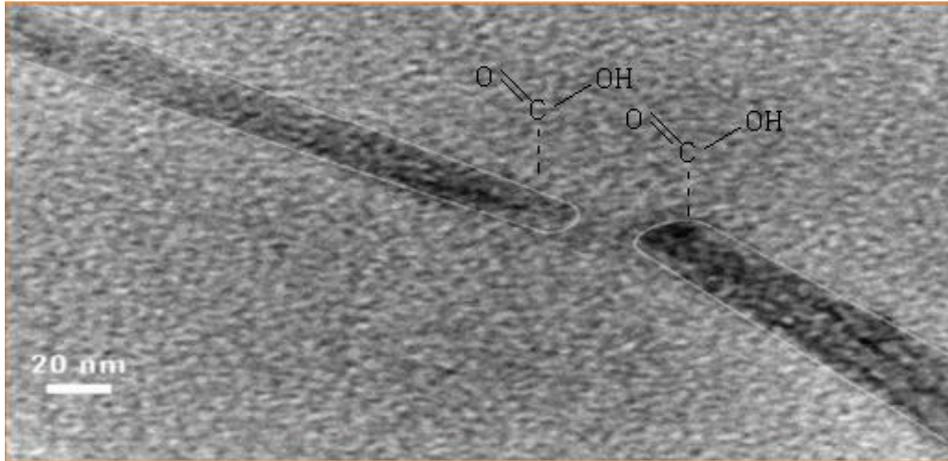


Figura 7. Imagem de um SWCNT funcionalizado (FALLA *et al*, 2013).

2.1.2 Porfirina

As porfirinas representam uma classe de moléculas orgânicas de grande interesse com aplicações em diversas áreas como na biomédica e nanotecnológica. Elas são constituídas de quatro anéis pirrólicos (estrutura anelar que possui no anel um elemento diferente do carbono) (Fig. 8).

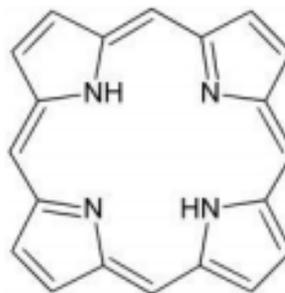


Figura 8. Anel da porfirina.

Segundo Itagaki *et al* (2004) a porfirina tem sido vista como um material com grande potencial para o sensoriamento de gases devido sua alta estabilidade e sensibilidade. As porfirinas são facilmente tratadas para formar filmes finos já que são solúveis em solventes apropriados.

Segundo Lvova *et al* (2012) a alta afinidade e sensibilidade da porfirina com relação à compostos orgânicos voláteis e gases inorgânicos permitiu o desenvolvimento de sistemas para análises de gases.

A porfirina a ser analisada no presente trabalho é a tetrafenilporfirina ($C_{12}H_{25}TPPH_2$) (Fig. 9). Segundo Itagaki *et al* (2004) foi relatado que essa molécula tem um aumento de sensibilidade provavelmente devido ao aumento na densidade e doações de elétrons presentes na estrutura.

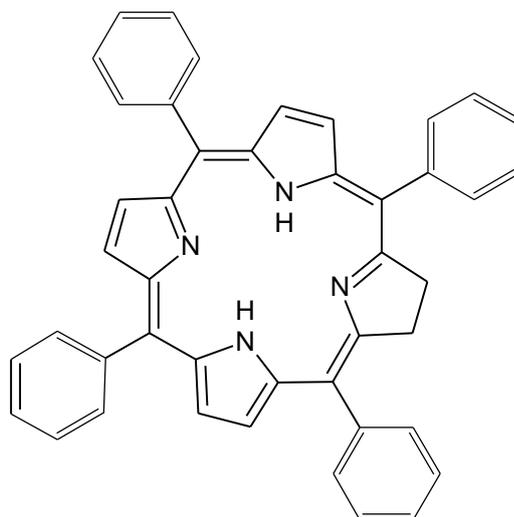


Figura 9. Estrutura da tetrafenilporfirina.

2.1.3 Interação Nanotubos de Carbono e Porfirina

De acordo com Gupta *et al* (2011) várias tentativas tem sido feitas para tornar os NTC materiais de maior interação por técnicas adequadas de funcionalização. Os NTC possuem elétrons pi (π) altamente deslocados, o que sugere a possibilidade de uma fácil funcionalização com moléculas, tais como, os anéis aromáticos das porfirinas com estruturas de elétrons pi (π), ligando-as na superfície dos NTC através da interação $\pi - \pi$.

Foi relatado por Murakami *et al* (2003) que os nanotubos de parede simples (SWCNT) funcionalizados com moléculas da porfirina podem se tornar solúveis em solventes orgânicos, isso mostra que as porfirinas se interagem com os NTC por meio de ligações covalentes ou não-covalentes (pontes de hidrogênio).

Segundo Gupta *et al* (2011) a funcionalização não-covalente, que trata-se de uma ligação mais fraca entre as moléculas, altera as propriedades dos NTC e faz com que seja possível para o nanomaterial expor mecanismos não lineares normalmente associados com a molécula utilizada na funcionalização. As propriedades melhoradas e a rápida resposta desses

materiais os tornam bons candidatos para a aplicação no meio eletrônico, como sensores ópticos ou de análise de gases.

2.2 NANOSENSORES DE GASES

Os sensores de gás, ou sensores químicos, têm atraído grandes interesses em aplicações industriais, monitoramento ambiental, biomedicina, entre outros. Esses sensores utilizam das propriedades de alguns materiais para sua funcionalidade. Semicondutores, condutores iônicos, fibras óticas, e outros materiais são utilizados nos sensores de gás (YAMAZOE e SHIMANOE, 2007).

Existem três categorias de nanosensores (DURÁN *et al*, 2006):

- Matérias nanoestruturadas, como por exemplo, a sílica porosa; micro – (tamanhos < 2nm); meso (tamanhos < 100nm); macro (tamanhos > 100nm);
- Nanopartículas: materiais esféricos de tamanho nanométrico;
- Nanoinstrumentos/Nanosistemas: *cantilever* (ponteiras), NEMS (*nano electro mechanical systems*).

Segundo ERANNA (2012) os materiais nanoestruturados, com características de semicondutores, condutores iônicos, fibras óticas e outras propriedades funcionais, estão sendo investigados para aplicações de detecção de gases, devido à variação da condutância do material na presença de um ambiente gasoso. A condutividade elétrica é alterada por um mecanismo de adsorção de espécies gasosas em um ambiente de análise. O material faz com que o gás dissociar-se em íons carregados ou complexos sobre a superfície, o que resulta na transferência de elétrons. Essa propriedade está sendo explorada e utilizada na detecção de gases inflamáveis, tóxicos e para monitoramento ambiental.

Os sensores para detecção de gases podem ser construídos na forma de resistores, geralmente compostos por uma placa de alumina com eletrodos de ouro (Au) (Fig. 10). Vários tipos de materiais podem ser aplicados aos sensores, permitindo a detecção de diferentes gases (YAMAZOE e SHIMANOE, 2007).

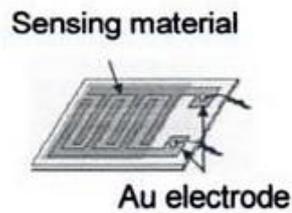


Figura 10. Sensores do tipo resistores (YAMAZOE e SHIMANOE, 2007).

Existem alguns critérios para um bom e eficiente sistema de detecção de gases: (i) alta sensibilidade e seletividade; (ii) tempo rápido de resposta e recuperação; (iii) baixo consumo do analito; (iv) baixa temperatura de operação ou independência de temperatura; (v) estabilidade em performances (WANG e YEOW, 2009).

2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As técnicas de caracterização estrutural são importantes para fornecer as informações vibracionais, morfológicas e cristalográficas dos materiais em estudo.

As técnicas de análises de Microscopia de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman são usualmente empregadas na caracterização de nanotubos de carbono.

Além disso, os gases a serem utilizados no sensoriamento devem ser analisados a partir de técnicas de caracterização, tais como, cromatografia gasosa (CG) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Os sensores de gases podem ser avaliados a partir de um equipamento de caracterização elétrica que fornece parâmetros referentes à condutividade do material empregado no sensor.

A Tabela (2) apresenta os principais métodos de estudo e descrição das análises.

Tabela 2. Métodos de caracterização estrutural.

Métodos de Caracterização Estrutural	Descrição
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Fornecer a informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de sólidos.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Determinação qualitativa e quantitativa; Determinação da estrutura e grupos funcionais presentes no material.
Espectroscopia Raman	Determinação das propriedades estruturais, informações vibracionais e cristalográficas presentes no material.
Caracterização Elétrica	Realização dos testes elétricos e caracterização de semicondutores. Os testes realizados envolvem os parâmetros da resistência por tempo (R/t) e da corrente versus voltagem (I/V).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 INTERAÇÃO NANOTUBOS DE CARBONO COM PORFIRINA

A preparação da mistura foi realizada em um erlenmeyer de 10 mL, colocando 5 mg da tetrafenilporfirina ($C_{12}H_{25}TPPH_2$), obtida da Faculdade de Química da Universidade Nacional Mayor de San Marcos de Lima – Peru, e adicionados 5mL dos NTC já funcionalizados conforme descrito no item 2.1.1.1. A mistura resultante foi agitada em banho de ultrassom por um período de 30 min, em seguida foi armazenada em um tubo de ensaio com tampa de rosca até o momento da análise. O procedimento foi realizado tanto para os nanotubos de parede simples quanto para os de parede múltipla. A Figura (11) ilustra o procedimento realizado.

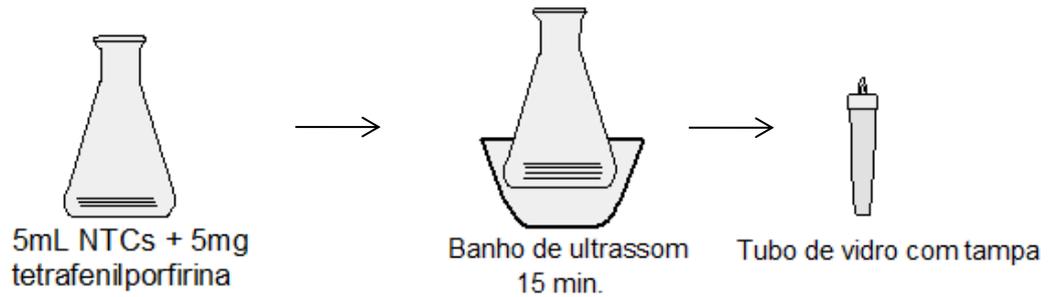


Figura 11. Interação NTC funcionalizados com Porfirina.

3.2 COLETA DE GASES

A coleta foi realizada no mês de Fevereiro de 2015 na indústria AmBev, localizada no Gama-DF, utilizando bolsas específicas conforme ilustra a Figura (12). Os gases para as análises foram coletados em um ponto de amostragem do reator anaeróbico da indústria AmBev, que corresponde à saída de gases provenientes do processo de tratamento dos efluentes industriais (Fig. 13). Após a coleta os gases foram armazenados nas bolsas em temperatura ambiente até o momento das análises.



Figura 12. Bolsa para coleta de gases.



Figura 13. Estação de tratamento de efluentes industriais na AmBev.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.1 Microscopia de Varredura (MEV)

A caracterização de superfícies é um primeiro passo no estudo das propriedades da superfície de um sólido e pode ser obtida por métodos de microscopia. Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos. A microscopia eletrônica fornece informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de sólidos (SKOOG *et al*, 2002).

As informações obtidas pelas imagens de microscopia de varredura são úteis para uma análise mais geral da morfologia externa dos nanotubos de carbono, as imagens de MEV permitem também a verificação das impurezas presentes nos NTC.

Para as análises foi utilizado o equipamento FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) (Fig. 14) do Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal Brasília (DPF-DF). Para isso, depositou-se a amostra na forma de pó sobre um porta-amostra (*stub*) com ajuda de uma fita adesiva para fixar o material (Fig. 15). Utilizou-se uma escala micrométrica (μm) para a obtenção dos resultados.

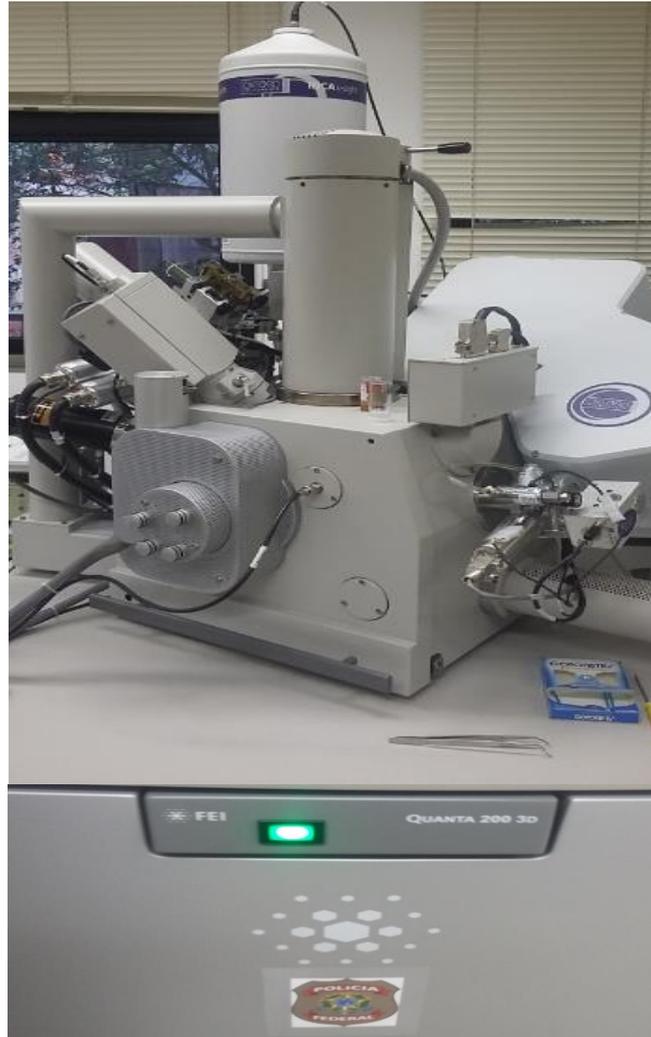


Figura 14. Equipamento de Microscopia de Varredura da Polícia Federal Brasília.

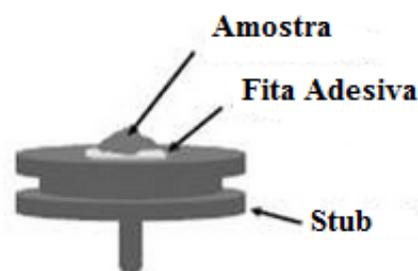


Figura 15. Porta-amostra para análise no MEV.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

A radiação de infravermelho refere-se à parte do espectro eletromagnético entre as regiões visível e microondas. A região de maior uso prático para moléculas orgânicas é limitada entre o número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento de infravermelho

registra a absorvância ou transmitância versus número de onda (em cm^{-1}) ou comprimento de onda (em μm) (SILVERSTEIN, 1991).

Os espectros de infravermelho de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser devido à natureza das variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional (SKOOG *et al*, 2002).

As análises de espectroscopia no FTIR foram realizadas utilizando o equipamento Nicolet™ IS™ 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific (Fig. 16), do Laboratório N-TEC (UNB-Gama). Foram utilizados os acessórios do aparelho para análises de amostras sólidas, líquidas e gasosas.



Figura 16. Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho.

3.3.2.1 Amostras Sólidas

Foram analisadas as amostras em forma de pó dos nanotubos de parede simples e múltipla (SWCNT/MWCNT) adquiridas da Sigma-Aldrich. As soluções de NTC funcionalizados e NTC funcionalizados com porfirina foram colocadas em recipientes de cerâmica e levadas ao forno em 100°C durante 1 hora para secar e serem analisadas em pó. Os materiais de análise foram fixados em lixas adequadas para a análise e inseridos no acessório de sólidos para análise no equipamento.

3.3.2.2 Amostras Líquidas

Utilizou-se o acessório de amostras líquidas do equipamento e foram realizadas as análises para os NTC funcionalizados.

3.3.2.3 Amostras Gasosas

O gás coletado da AmBev conforme descrito no item 3.2 foi caracterizado estruturalmente através do equipamento de Espectroscopia no Infravermelho, utilizando uma câmara de gases (Fig.17) desenvolvida no Laboratório de Nanosensores (LAB. N-TEC) da UnB-Gama. O mesmo procedimento foi realizado para o vapor de etanol.

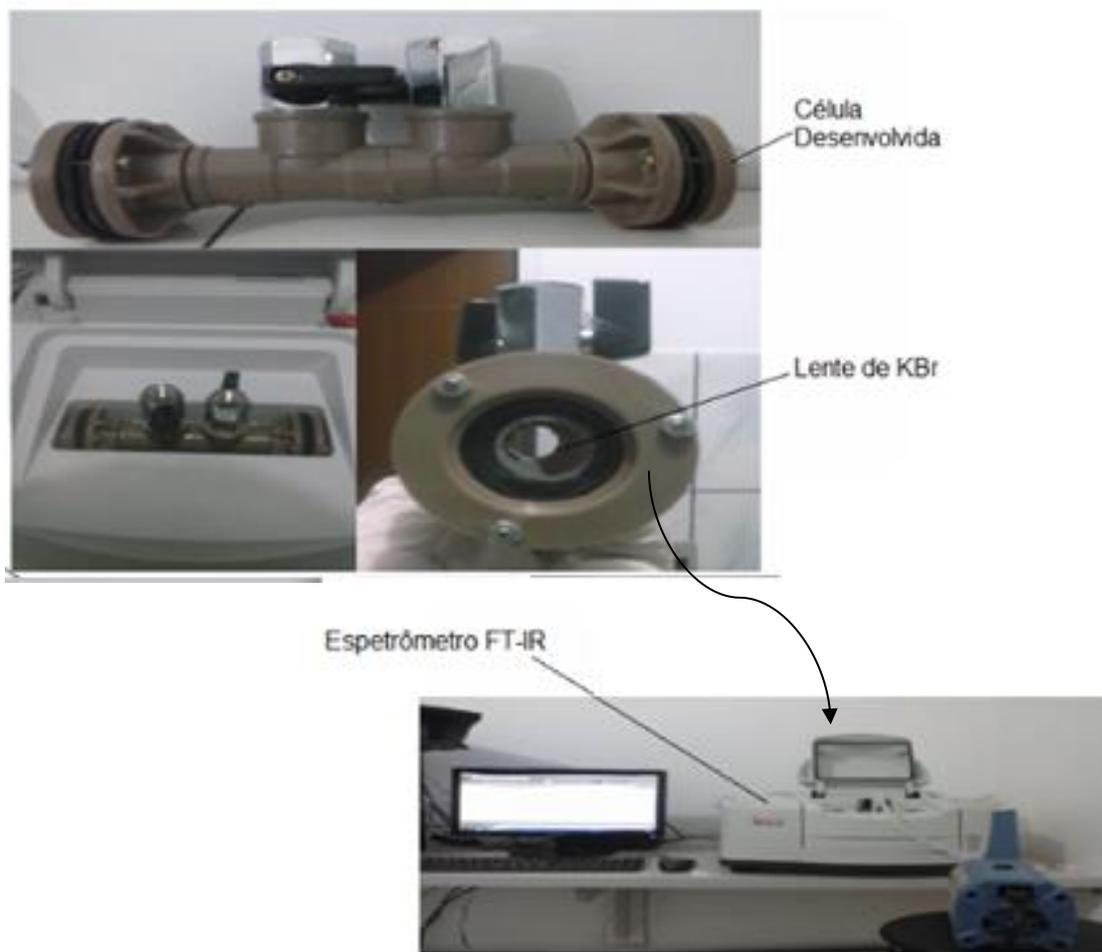


Figura 17. Câmara de gases e Equipamento de Infravermelho (FTIR).

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido aplicada a análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos. A teoria do espalhamento Raman resulta de alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada

corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio. De certa forma, o espectro do espalhamento Raman se assemelha ao espectro na região do infravermelho, no entanto, o método de Raman apresenta uma grande vantagem para os estudos desse trabalho, os espectros Raman podem ser obtidos de soluções aquosas, sem que a água cause alguma interferência (SKOOG *et al*, 2002).

A espectroscopia Raman é uma técnica usualmente empregada na caracterização de nanotubos de carbono. Essa técnica fornece as informações vibracionais e cristalográficas dos nanotubos, assim como elementos relacionados às suas ligações e interações (DRESSELHAUS, 2010).

As análises foram realizadas pela professora Dra. Pilar no equipamento Horiba HR-800 Raman Spectrometers, do Laboratório de Criminalística da Polícia Federal de Brasília, sob supervisão do Dr. Márcio Talhavini. Os espectros foram coletados na região de 500 - 3500 cm^{-1} com laser de 784 nm, as medidas foram realizadas para os NTC de parede simples e múltipla (SWCNT/MWCNT) e para os NTC funcionalizados, de parede simples e múltipla.

3.4 PREPARAÇÃO DOS NANOSENSORES

Para a preparação dos nanosensores foram utilizadas placas de alumina, de dimensão 25mm x 25mm x 2mm (Fig. 18), com uma película de uma liga metálica Ni-Cr sobrepostas por quatro pares de trilhas de ouro interdigitalizadas para a realização do sensoriamento, essas placas são chamadas de substratos. A metodologia utilizada encontra-se descrita por FALLA (2004).

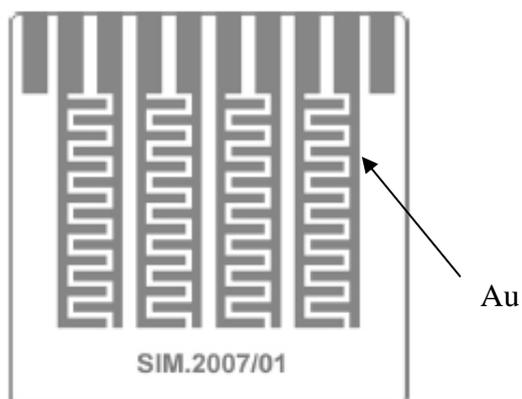
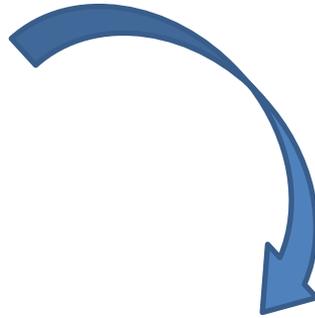
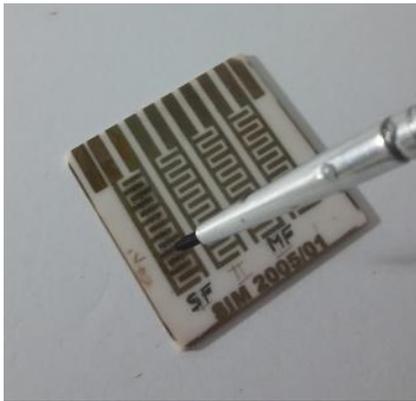


Figura 18. Substrato de alumina composto por quatro pares de trilhas de ouro (HIDALGO *et al*, 2008).

Os materiais foram aplicados nos substratos de acordo com o método de pintura, conforme citado no item 2.1.1. Inicialmente, utilizando como referência a técnica descrita por FALLA (2004) foi realizada uma solução de 30mg dos materiais foram misturados com uma gota de etilenoglicol e, em seguida, aplicados nas trilhas de interesse com o auxílio de um pincel fino. Para fixação do material e evaporação do solvente, o substrato foi levado ao forno em temperatura de 300°C por 1 hora. A Figura (19) ilustra os procedimentos realizados.

(a)

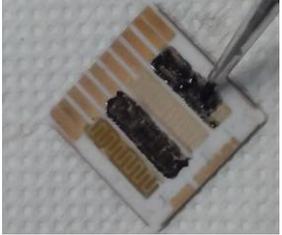
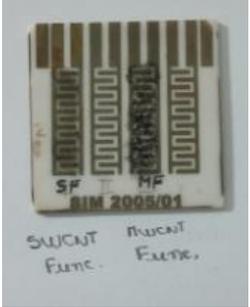


(b)

Figura 19. Procedimento de preparação dos substratos; Aplicação do material com pincel no substrato de alumina (a); Forno com os substratos (b).

Para as análises de caracterização foram preparados três nanosensores. Utilizadas duas trilhas em cada substrato, sendo elas a primeira e a terceira, para não haver contaminação entre os materiais utilizados. A Tabela (3) lista os sensores com os materiais aplicados.

Tabela 3. Lista dos Nanosensores.

Nanosensor	Materiais	Figura
1	Trilha 1 – Nanotubo de Carbono Parede Simples (SWCNT) Funcionalizado com Porfirina; Trilha 3 - Nanotubo de Carbono Parede Múltipla (MWCNT) Funcionalizado com Porfirina.	
2	Trilha 2 – Nanotubo de Carbono Puro Parede Simples (SWCNT); Trilha 4 - Nanotubo de Carbono Puro Parede Múltipla (MWCNT).	
3	Trilha 1 – Nanotubo de Carbono Parede Simples (SWCNT) Funcionalizado; Trilha 3 - Nanotubo de Carbono Parede Múltipla (MWCNT) Funcionalizado.	

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A análise de caracterização elétrica foi realizada no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP-SP), com apoio do professor Dr. Henrique Peres. O equipamento HP 4156A – Precision Semiconductor Parameter Analyzer (Fig. 20) foi utilizado nas análises. O equipamento pode ser utilizado na caracterização e testes elétricos de quatro principais tipos de dispositivos semicondutores: resistores, diodos, transistores e capacitores. As análises que foram realizadas foram especificamente para avaliação dos sensores de gases como resistores. O equipamento possui quatro canais de monitoramento (SMUs – *Source Monitor Units*), no entanto, para as análises foram avaliados simultaneamente dois canais, que correspondem às trilhas de interesse, onde houve aplicação

do material. Os canais de monitoramento (SMUs) possuem três modos básicos de operação: fonte de voltagem, fonte de tensão ou comum.



Figura 20. Equipamento de Caracterização Elétrica.

Para a realização da caracterização foi montado um sistema de injeção de gases, uma câmara de ensaios, onde é colocado o sensor para análise, e um sistema de ligação que faz o contato entre câmara de ensaios e o equipamento de caracterização. O processo é descrito a seguir.



O sistema de injeção de gases foi desenvolvido no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP. O sistema é composto por tubos de entrada dos gases (referência e trabalho), válvulas agulha para regulagem dos fluxos, rotâmetros para leitura dos fluxos, válvulas solenoides e suas chaves elétricas, luzes LEDs indicadores, conexões e tubos de saída (Fig. 21).



Figura 21. Sistema de injeção de gases.

O sistema que é mostrado com maior detalhe na Figura (22) foi utilizado para o controle do ambiente gasoso na câmara de ensaios, sendo possível chavear o ambiente entre um gás de referência e um gás de trabalho, ou mesmo ajustar uma proporção entre ambos os gases simultaneamente na câmara.

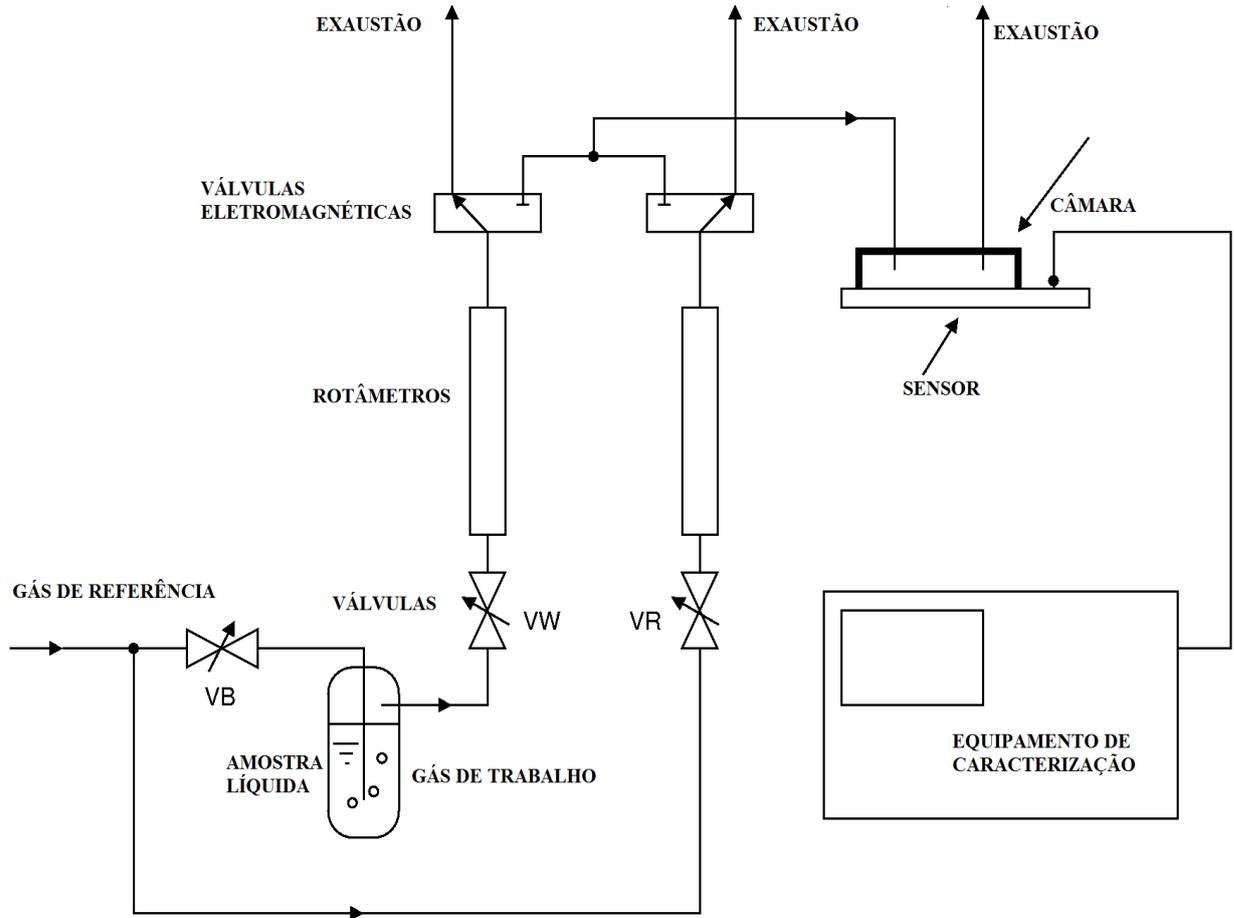


Figura 22. Esquemático do sistema de injeção de gases.

A câmara de ensaios é composta por dois orifícios, para a entrada e saída dos gases. O sensor para análise é colocado na câmara e conectado ao equipamento por meio de cabos que fazem o contato eletrônico. A Figura (23) mostra a câmara de ensaios contendo o sensor e os contatos eletrônicos entre o sensor e o equipamento.

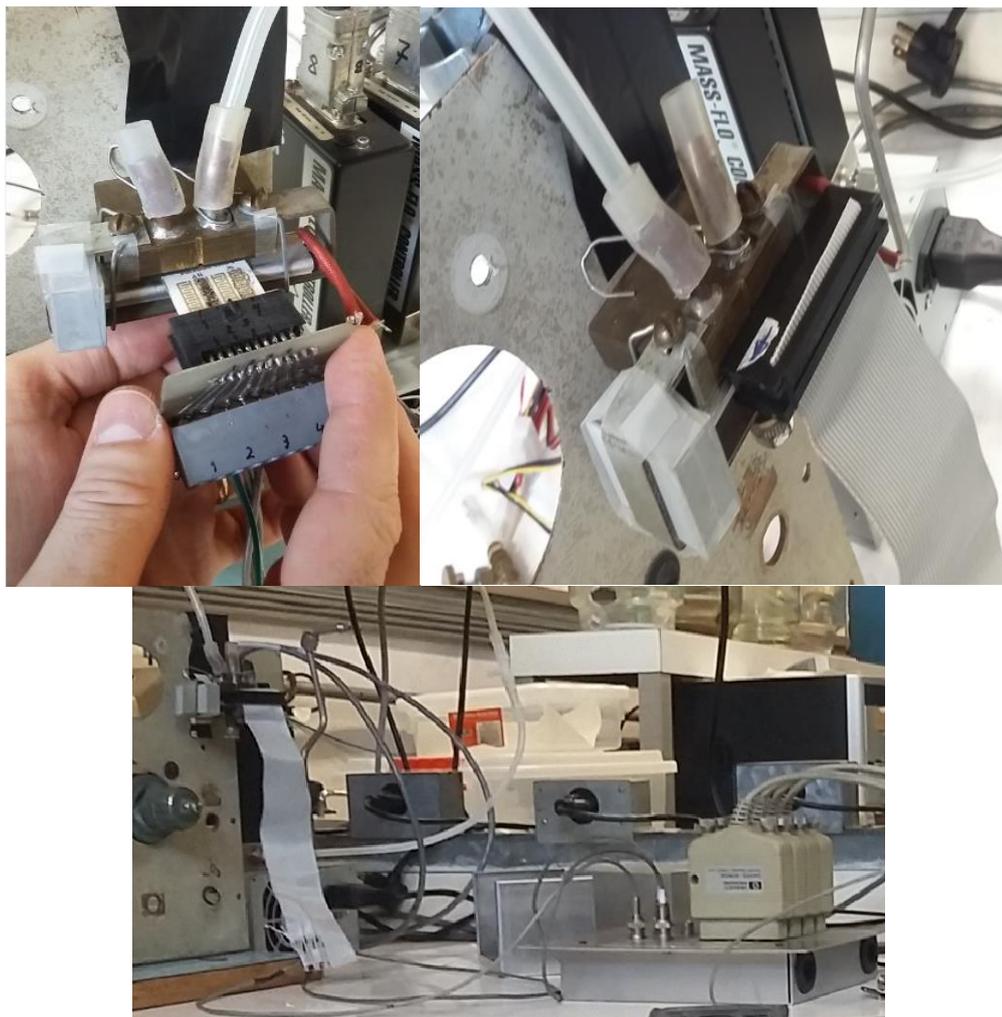


Figura 23. Câmara de ensaio e contatos eletrônicos entre o sensor e o equipamento.

Foram realizados testes preliminares para verificação dos nanosensores como resistores, para isso utilizou-se o Modo *Sweep* do equipamento, foram utilizado dois SMUs, sendo um em modo comum e outro como variável para avaliação da resistência (Ω) do sensor. Foi aplicada uma corrente de $1\mu\text{A}$ e tensão entre 0 a 10 V DC. Foi estabelecido número de passos de 101 em tempo contínuo.

Na avaliação de caracterização elétrica com a injeção de gases utilizou-se o modo *Sampling* do equipamento, foi necessária a utilização de três SMUs, sendo um em modo comum e dois em modo variável, para a avaliação da resistência (Ω) do sensor em relação ao tempo (s). Para o monitoramento foram injetados os gases: ar, metano (CH_4), vapor de etanol (EtOH) e vapor de água (H_2O), em conjunto com o gás nitrogênio (N_2) que foi utilizado para limpeza do sistema. Foi possível obter as curvas R-t (resistência versus tempo) para cada sensor com o objetivo de avaliar o comportamento elétrico quando aplicado com diferentes materiais e diferentes gases.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.1.1 Microscopia de Varredura

A Figura (24) apresenta as micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra de NTC funcionalizado. Para os NTC funcionalizados (Fig. 24 - a e c) observa-se a presença de impurezas, isso ocorre devido ao KOH que é adicionado ao tratamento na etapa de funcionalização. Em relação aos NTC funcionalizados com a adição da porfirina (Fig. 24 - b e d) é difícil observar uma região que indica a presença da porfirina, portanto, é importante realizar essa avaliação em conjunto com as demais técnicas de caracterização.

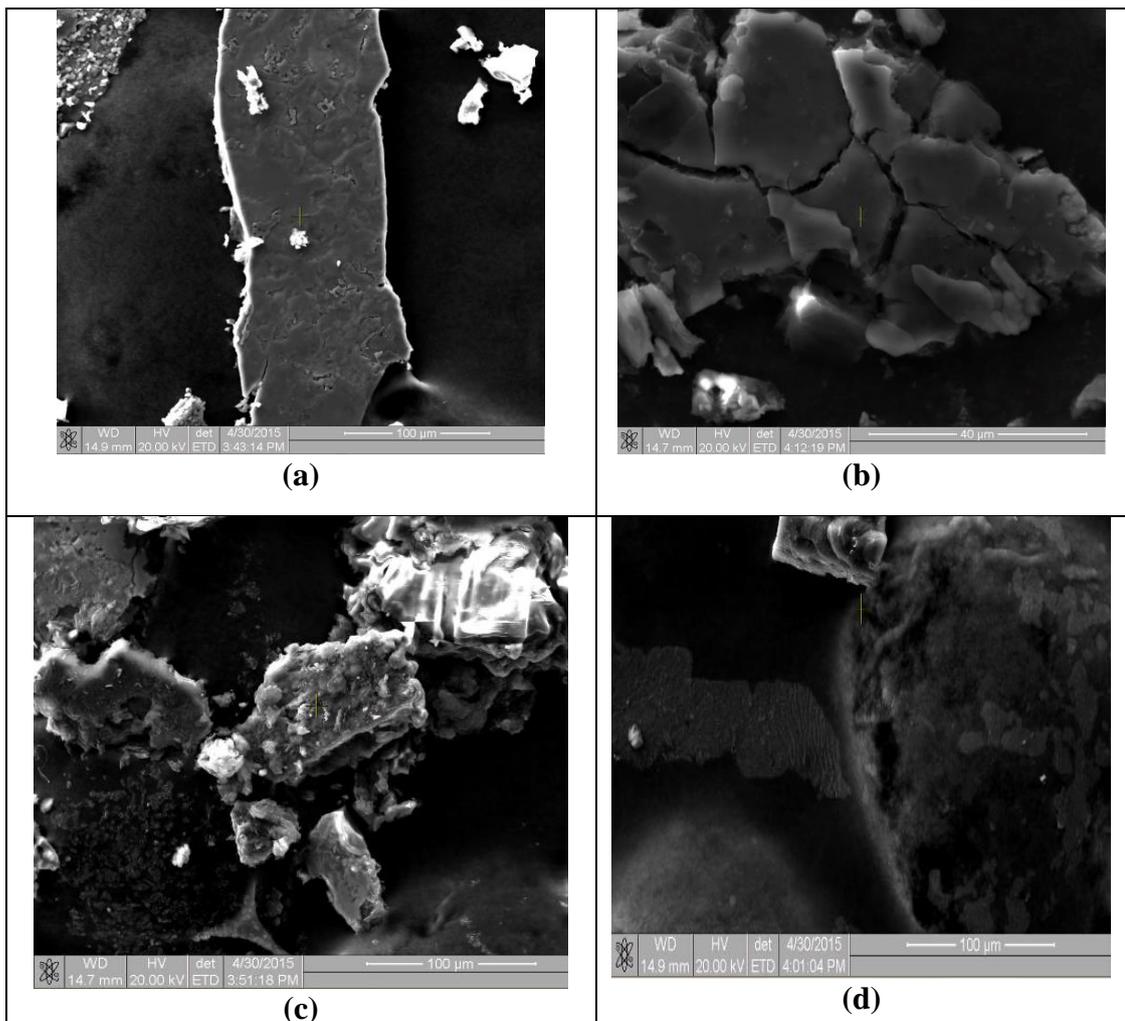


Figura 24. NTC Simples Funcionalizado (a); NTC Simples Funcionalizado com Porfirina (b); NTC Parede Múltipla Funcionalizado (c); NTC Parede Múltipla Funcionalizado com Porfirina (d);

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura (25) mostra o espectro no infravermelho para os NTC puros e NTC funcionalizados, ambos os materiais em pó. Observa-se que os NTC puros não apresentam bandas características entre a região de $4000-500\text{ cm}^{-1}$, isso ocorre devido às estruturas desses materiais serem simétricas e poderão apresentar bandas em regiões menores que 500 cm^{-1} . Em relação aos NTC funcionalizados é possível verificar uma banda em $1500-1600\text{ cm}^{-1}$, que corresponde à ligação $-\text{COO}^-$ do grupo carboxílico resultante da funcionalização.

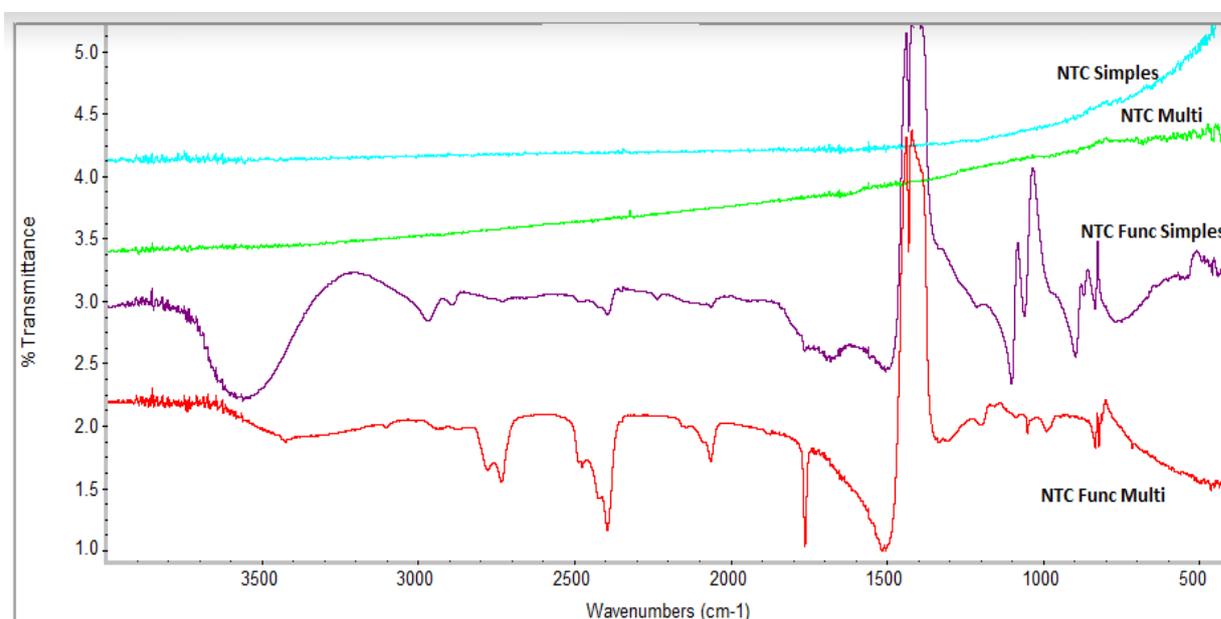


Figura 25. Espectro no infravermelho comparando os NTC puro com os NTC funcionalizados.

A Figura (26) apresenta os espectros no infravermelho comparando os NTC puros com os NTC funcionalizados com porfirina, ambos os materiais em pó. Assim como a análise anterior, é possível observar a simetria dos materiais de NTC puros. Os NTC funcionalizados com porfirina observa-se banda característica na região de 3000 cm^{-1} , o que de acordo com SIVERSTEIN *et al* (1991), pode ser devido à ligação N-H presente na molécula da porfirina. É possível observar uma absorção próxima à região de 1515 cm^{-1} correspondente do anel aromático da porfirina (SIVERSTEIN *et al*, 1991).

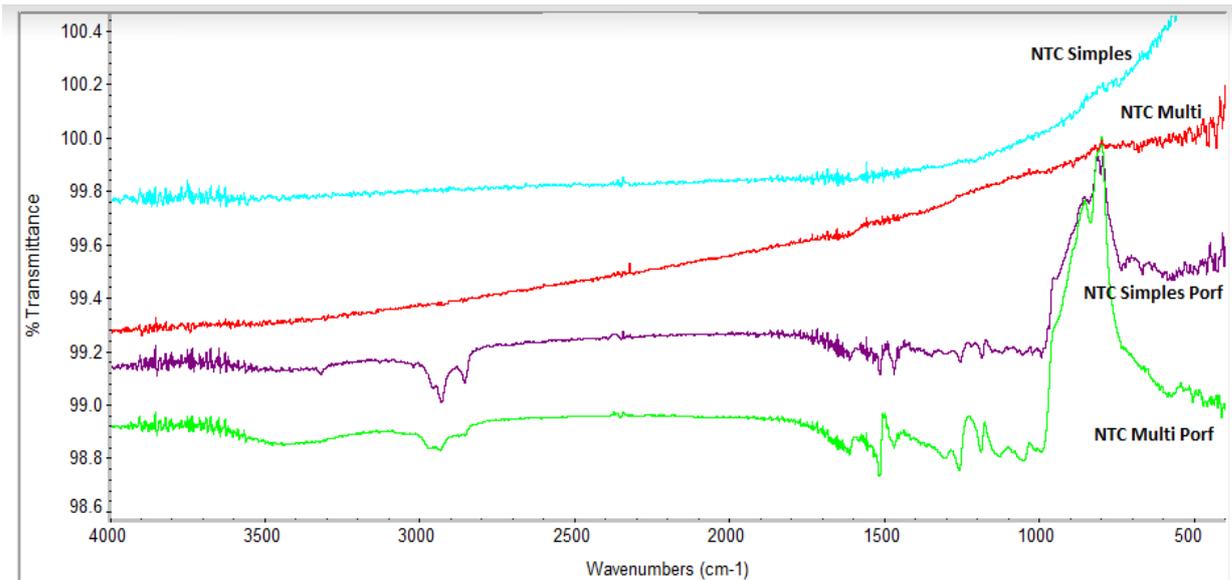


Figura 26. Espectro no infravermelho comparando os NTC puro com os NTC funcionalizados com porfirina.

As Figuras (27) e (28) apresentam os espectros para solução aquosa dos NTC funcionalizados. A banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} (OH), banda em 1630 cm^{-1} corresponde a uma banda aditiva da contribuição de duas ligações (C=O) do grupo carboxílico e (O-H) da água, já a bandas em 1084 e 1047 cm^{-1} correspondem à ligação C-O-C devido ao grupo carboxílico presente na estrutura do NTC funcionalizado.

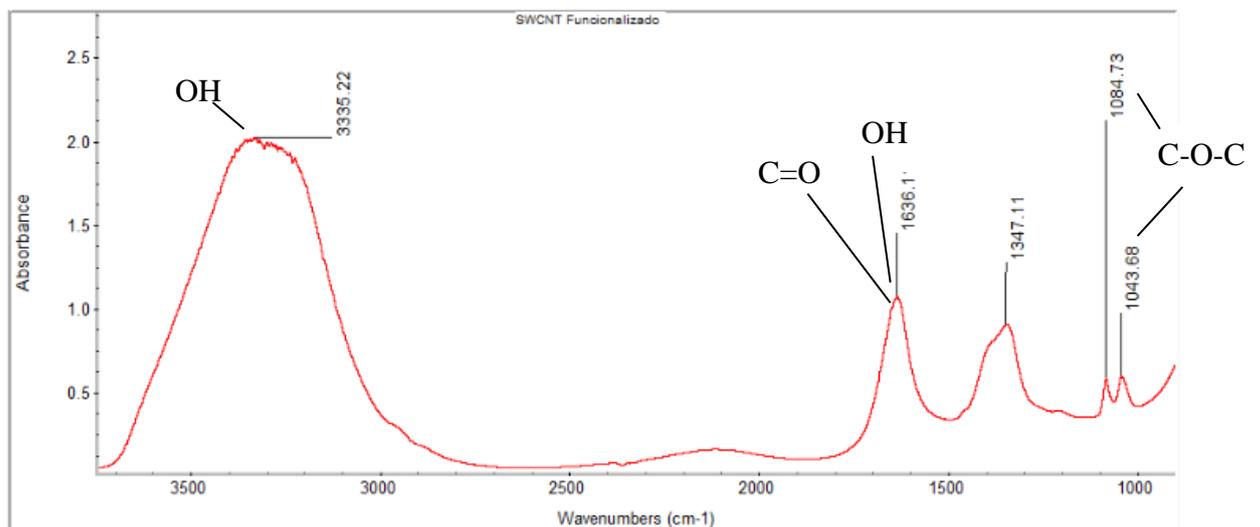


Figura 27. Espectro no infravermelho para amostra líquida do NTC de parede simples funcionalizado.

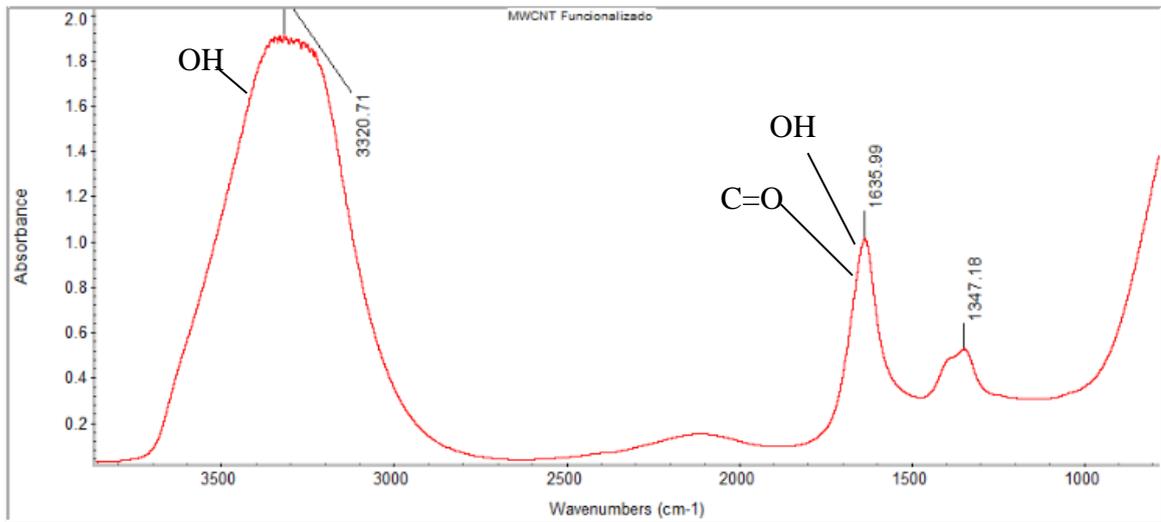


Figura 28. Espectro no infravermelho para amostra líquida do NTC de parede múltipla funcionalizado.

A Figura (29) apresenta o espectro para o gás coletado da Ambev, é possível observar as bandas características em 3016, 1219 e 770 cm⁻¹ que correspondem às ligações C-H, correspondente do metano (CH₄). O gás coletado pode ser comparado com o espectro do metano da Figura (30), do *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

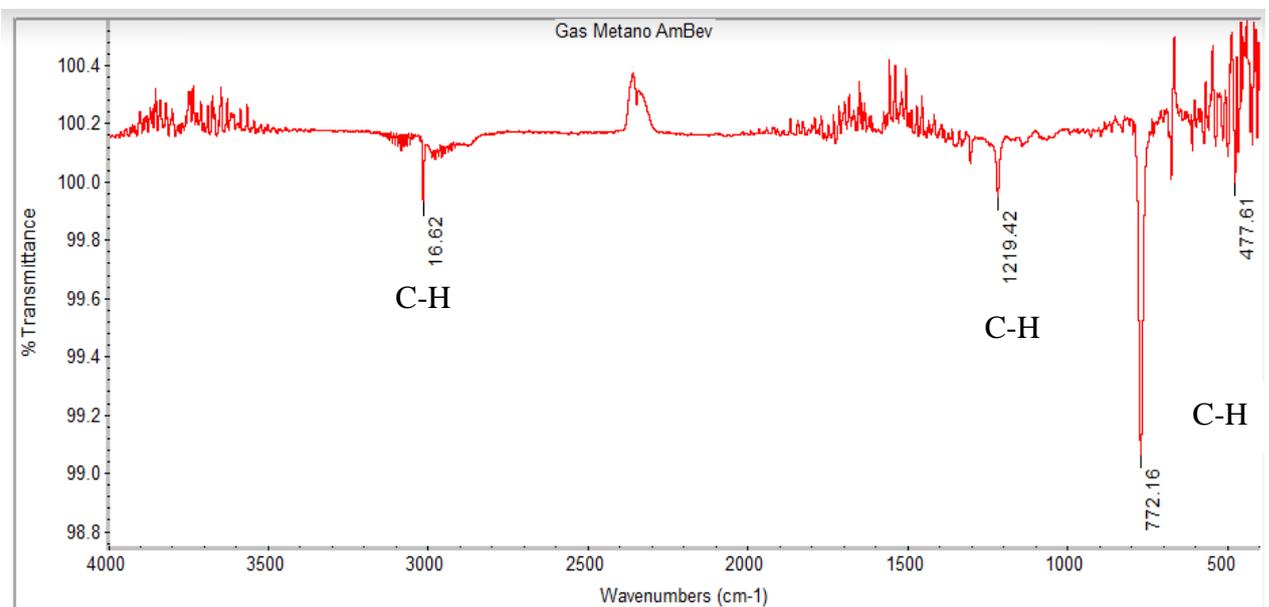


Figura 29. Espectro do gás coletado da AmBev.

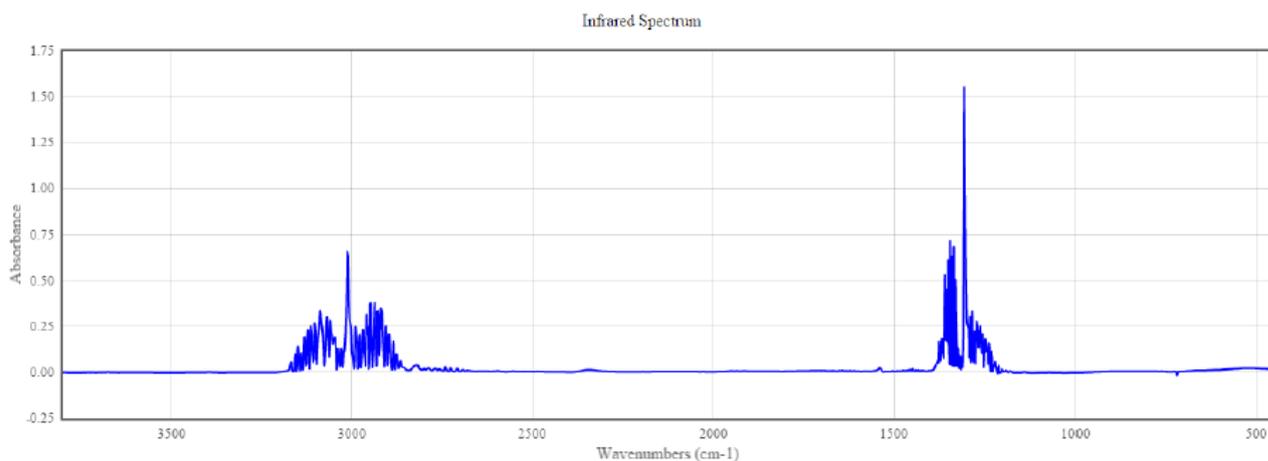


Figura 30. Espectro do Metano (NIST, 1964).

A Figura (31) apresenta o espectro do etanol em fase gasosa, que é igual ao espectro apresentado na referência SILVERSTEIN *et al* (1991) p. 151 (Fig. 32). Pelos espectros é possível verificar as bandas típicas de O-H em 3331 e 1600 cm^{-1} , as bandas na região de 2972 - 2885 cm^{-1} e 879 cm^{-1} correspondem à ligação C-H, e as em 1380 - 1042 cm^{-1} corresponde à ligação C-O.

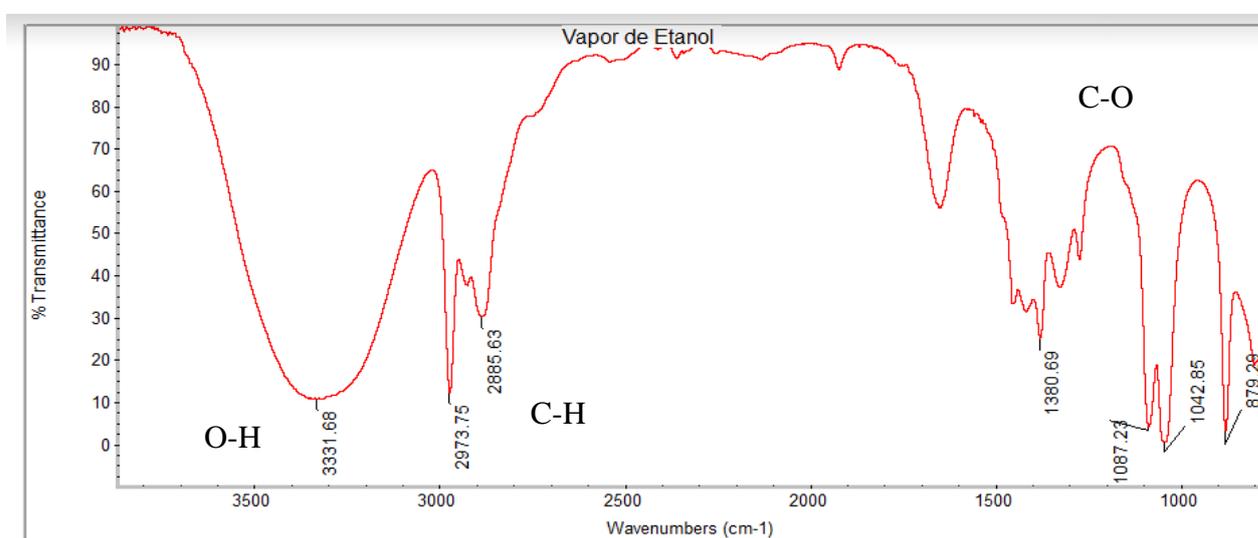


Figura 31. Espectro do etanol em fase gasosa.

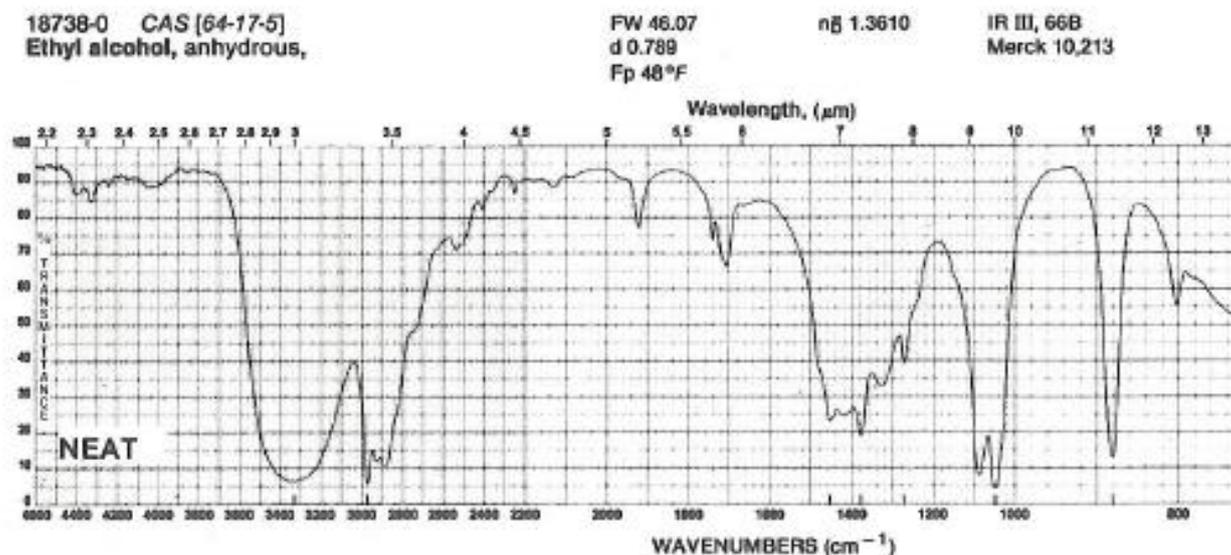


Figura 32. Espectro do etanol (SILVERSTEIN *et al* , p. 151, 1991).

4.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura (33) mostra os espectros Raman para os NTC. O espectro para o NTC de parede simples (Fig. 33, a) mostra quatro bandas características em 2650 cm^{-1} (banda G'), 1581 cm^{-1} (banda G), 1327 cm^{-1} (banda D) e 162 cm^{-1} (banda RBM), de acordo com BELIN *et al* a banda RBM é característica dos nanotubos de parede simples. A Figura (Fig. 33, c) que corresponde ao espectro Raman do NTC de parede múltipla, exibe três bandas típicas, em $2900\text{-}2670\text{ cm}^{-1}$ (banda G'), $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (banda G) e 1340 cm^{-1} (banda D).

De acordo com JORIO *et al* (2007) a presença da banda D nos espectros Raman está associada a possíveis defeitos nas paredes dos tubos ou à presença de carbono amorfo e impurezas.

O espectro Raman na Figura (33 - b e d) correspondente ao NTC de paredes simples e múltipla funcionalizados exibem bandas características em $1100\text{-}1046\text{ cm}^{-1}$ e $564\text{-}557\text{ cm}^{-1}$ típica dos grupos funcionais C = O e COOH, respectivamente, o que comprova a existência dos grupos carboxílicos nos NTC funcionalizados.

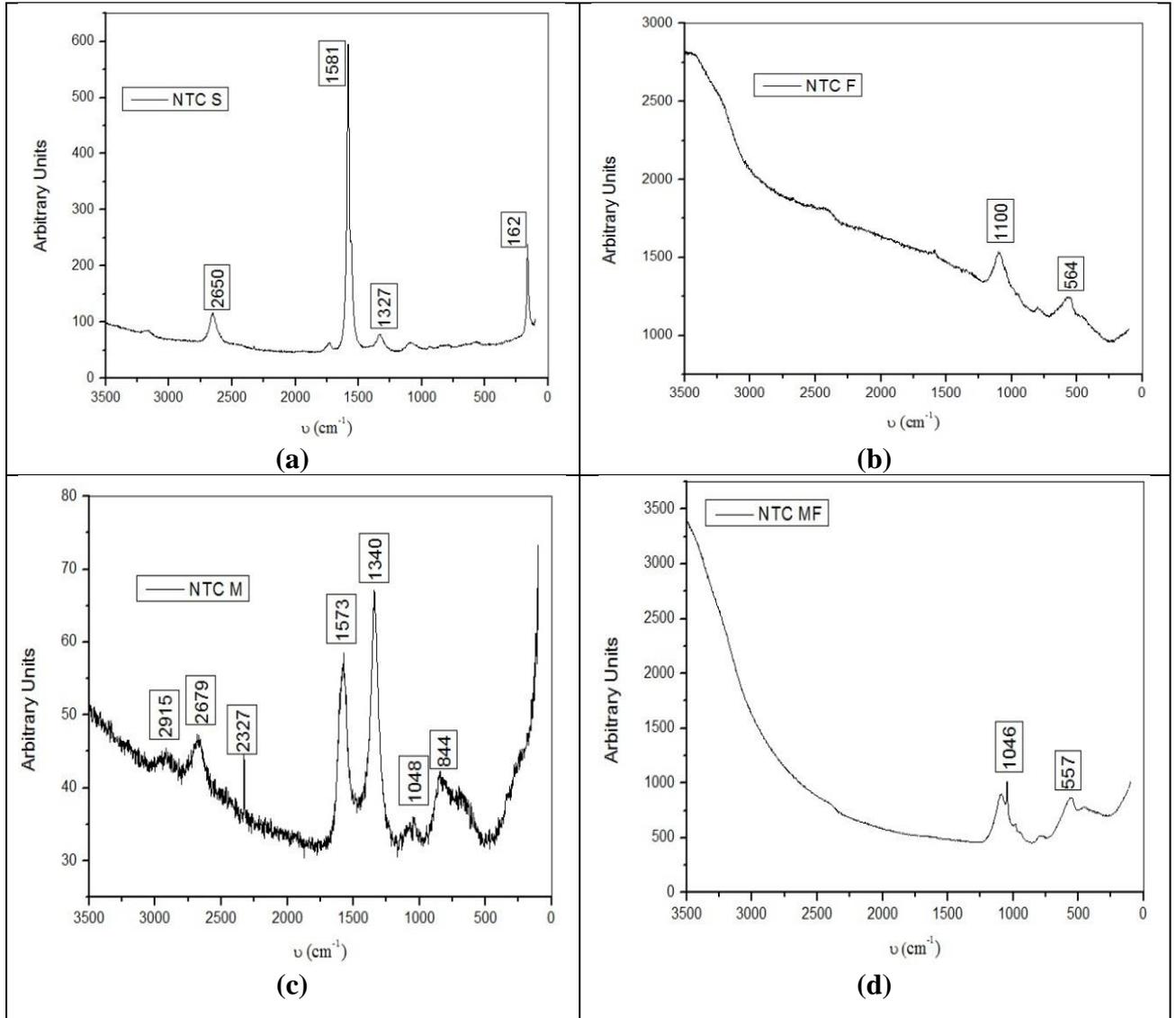


Figura 33. Espectro Raman: NTC Parede Simples (a); NTC Simples Funcionalizado(b); NTC Parede Múltipla (c); NTC Parede Múltipla Funcionalizado (d).

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.2.1 Caracterização como Resistores

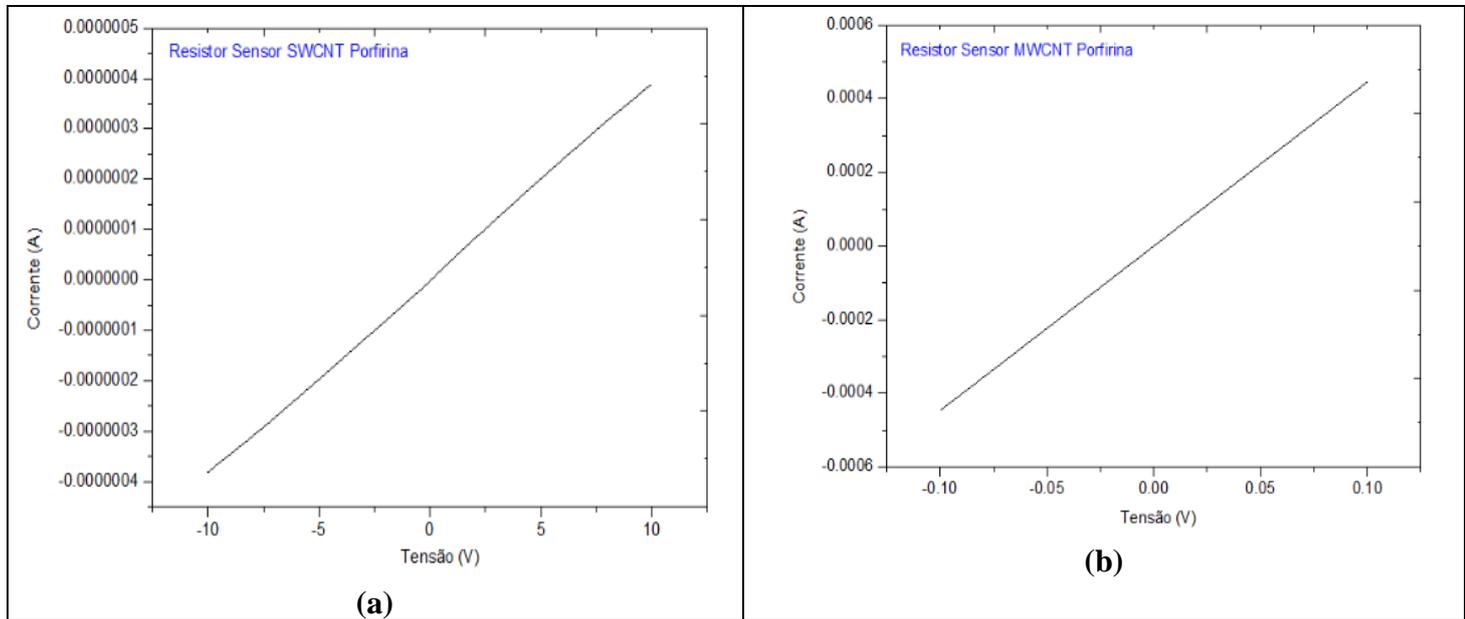


Figura 34. Sensor 1 - NTC Funcionalizado com Porfirina: parede simples (a) e parede múltipla (b).

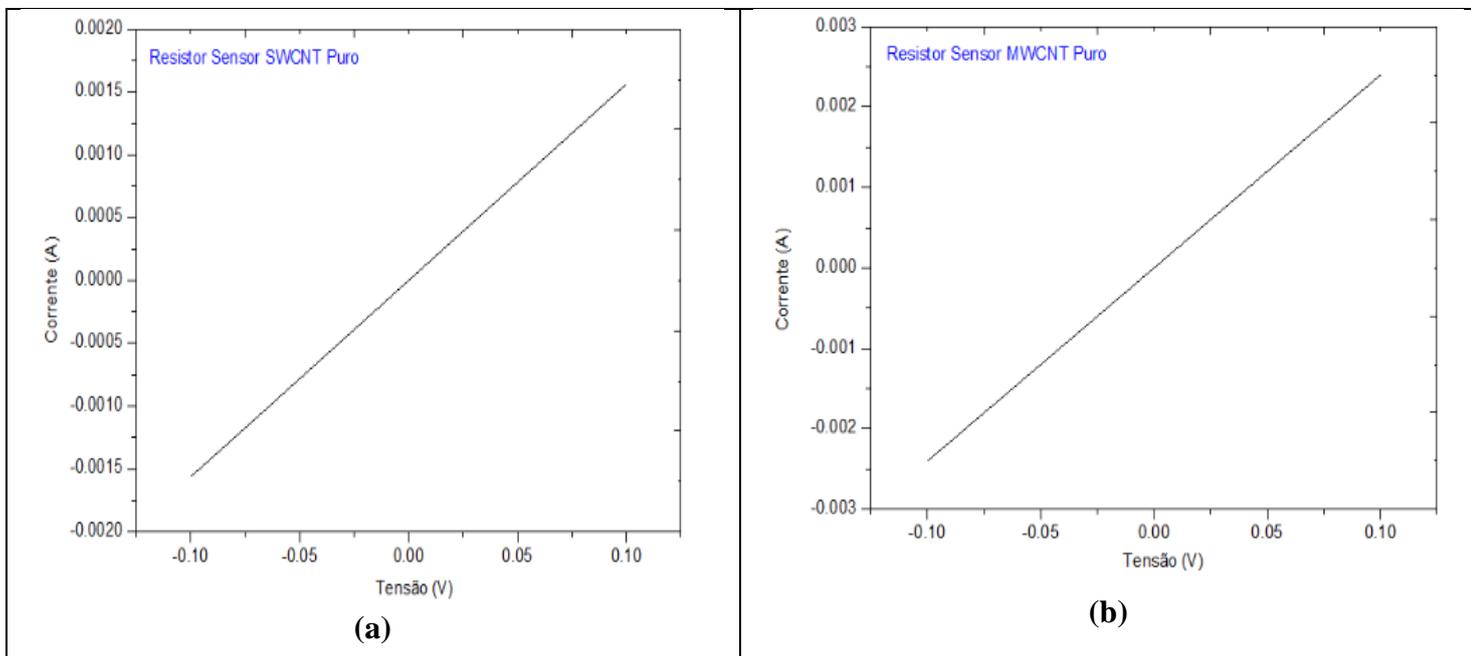


Figura 35. Sensor 2 - NTC Puro: parede simples (a) e parede múltipla (b).

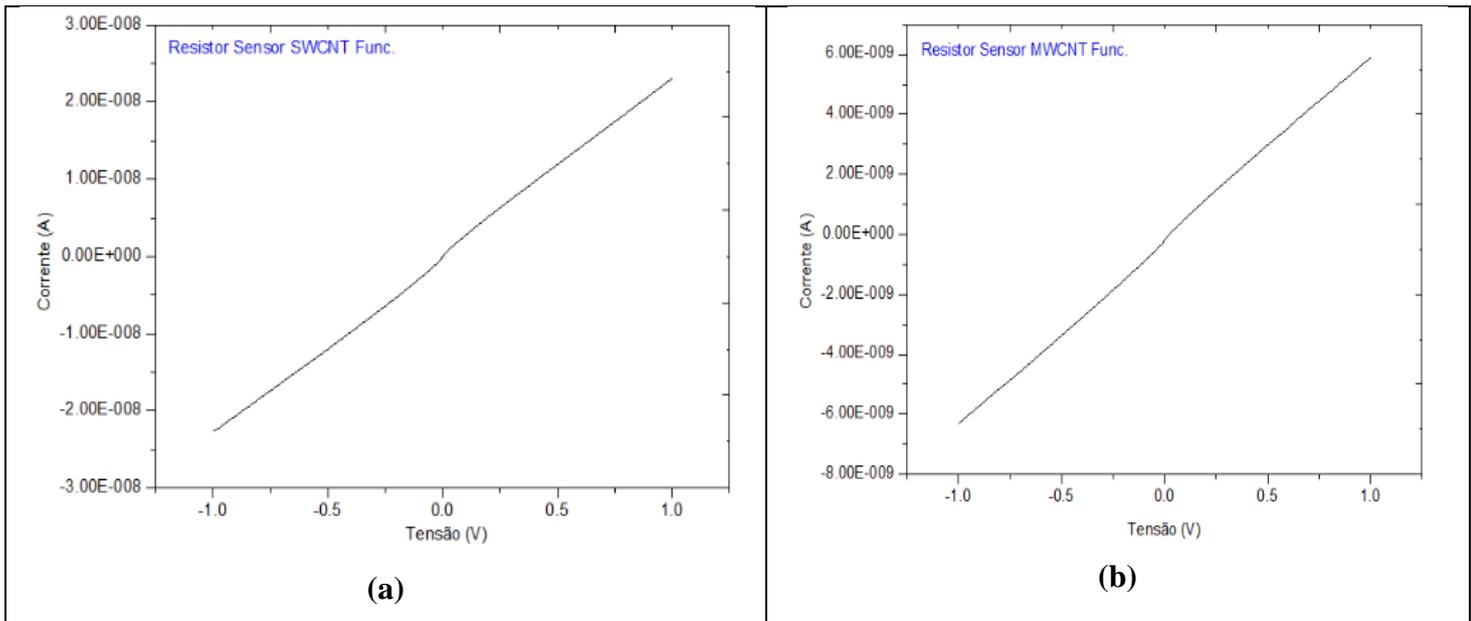


Figura 36. Sensor 3 - NTC Funcionalizado: parede simples (a) e parede múltipla (b).

A partir dos gráficos I-V (Fig. 34, 35 e 36) para os sensores com os materiais aplicados observa-se um comportamento ôhmico, correspondendo a Lei de Ohm que estabelece que a tensão em um resistor é diretamente proporcional à corrente que flui através dele.

A Figura (37) mostra o esquema de um sensor do tipo resistor e sua curva linear I-V.

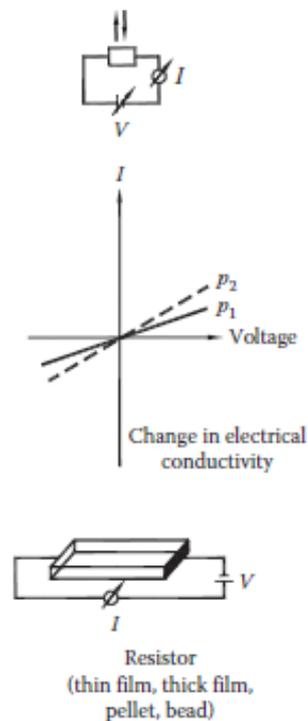


Figura 37. Sensor do tipo resistor (ERANNA, 2012).

4.2.2 Caracterização com Injeção de Gases

As Figuras (38, 39 e 40) representam as curvas características da resistência (Ω) em função do tempo (s) para o sensor 1, NTC funcionalizados com porfirina. A Figura 38 representa a curva R/t na presença de ar atmosférico, foram injetadas uma quantidade de 3 cm³, duas de 10 cm³ e duas de 25 cm³, respectivamente. Para o NTC de parede simples foi possível observar um incremento na resistência (resistência positiva), já para o NTC de parede múltipla a resistência diminuiu com a injeção do ar (resistência negativa). É possível verificar ainda que, para os NTC de parede múltipla o gráfico apresenta mais ruídos e para os NTC de parede simples a resposta é mais estável e reprodutível.

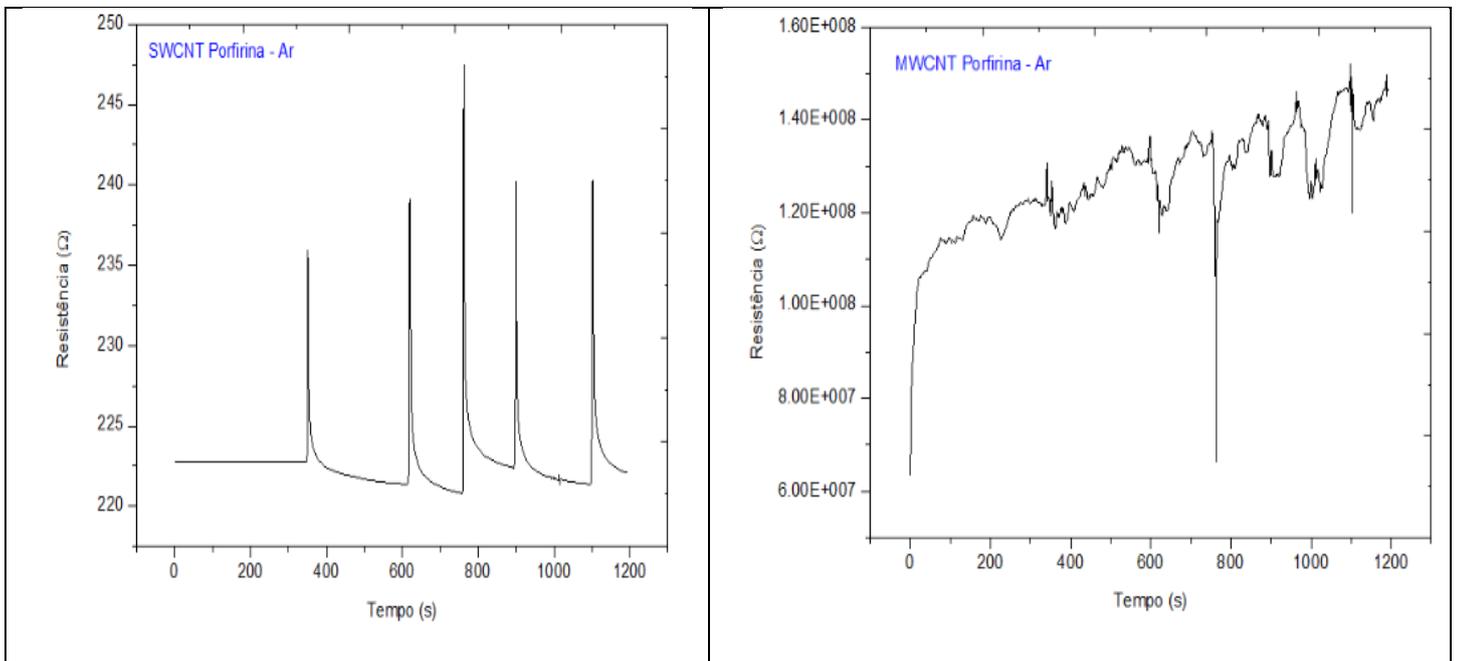


Figura 38. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença de ar.

Na Figura (39) é possível avaliar a característica do sensor na presença do gás metano (Ambev), verifica-se que assim como na presença do ar, o valor da resistência para o NTC de aumentou, enquanto a resistência para o NTC de parede múltipla diminuiu. O mesmo ocorre na presença do vapor de etanol (Fig. 40). Para cada análise os gases foram injetados na quantidade de 25 cm³, duas vezes para o gás metano e três para o vapor de etanol. Entre cada injeção dos gases de análise, o sensor fica exposto a um fluxo constante do gás de referência (N₂) para a limpeza do sensor.

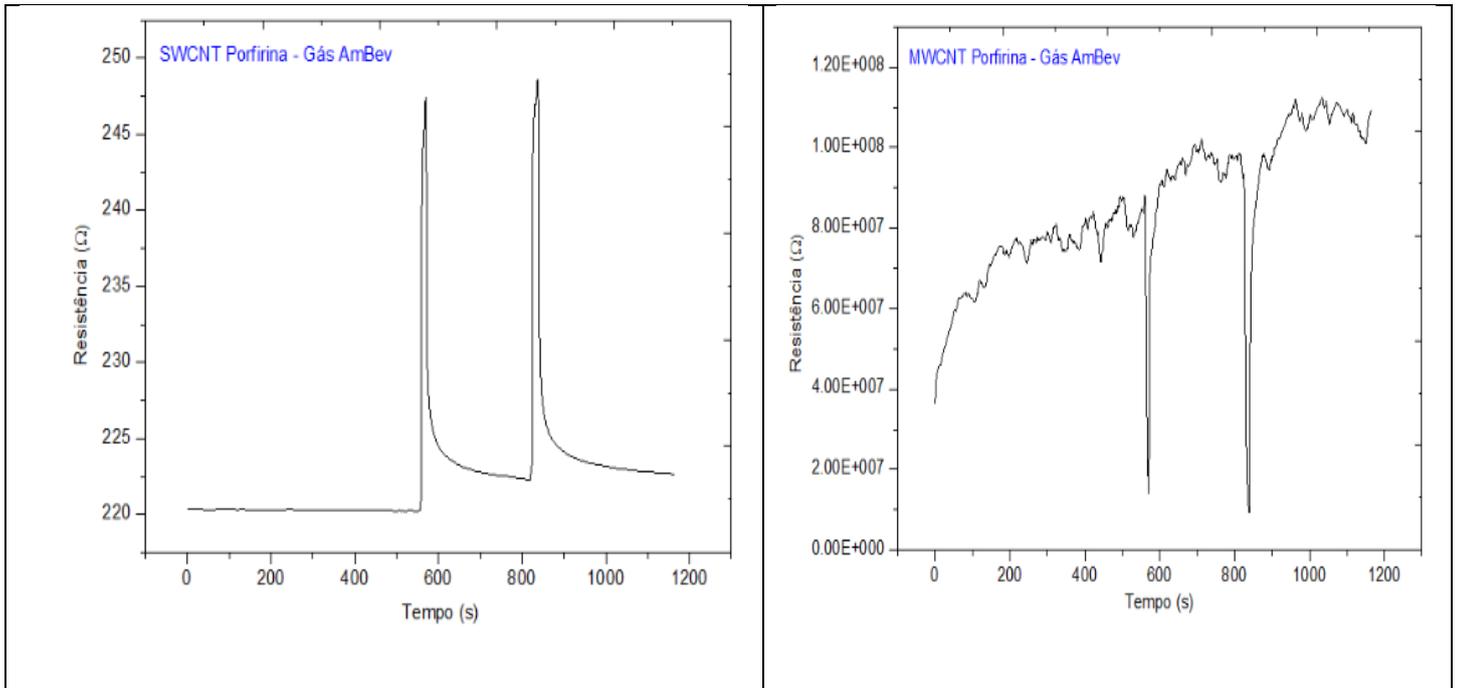


Figura 39. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença do gás metano Ambev.

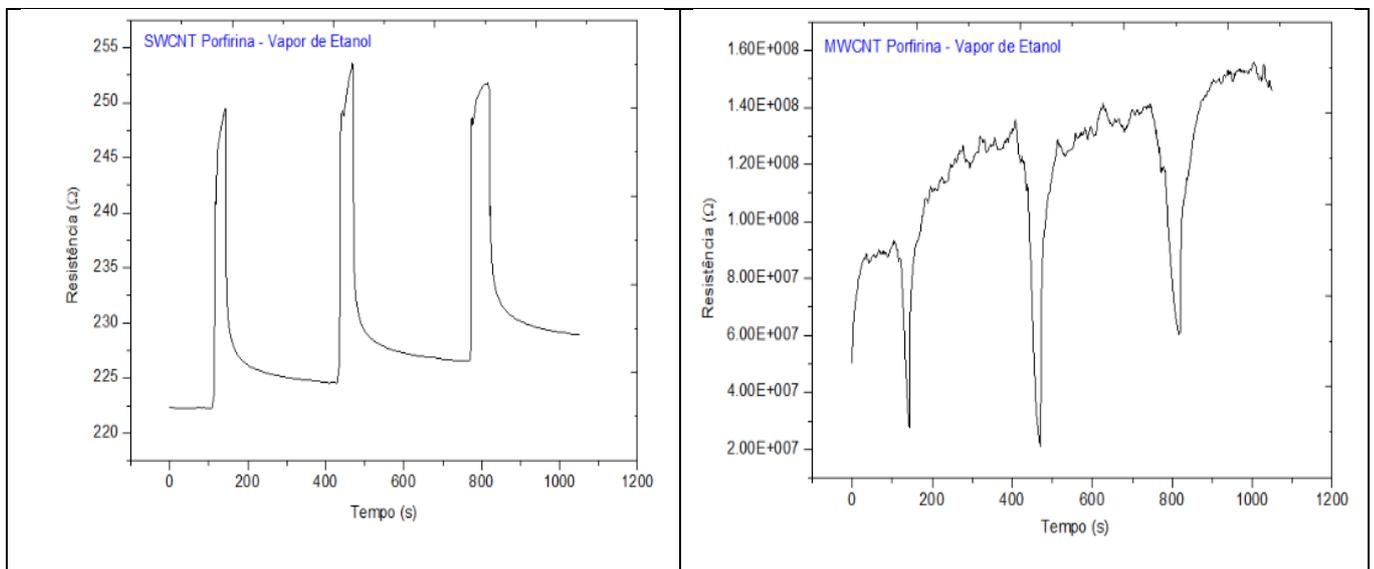


Figura 40. Curva R/t para o sensor 1 – análise na presença de vapor de etanol.

A Figura (41) mostra a curva R/t para o sensor 2 na trilha de NTC de parede simples. É possível observar o comportamento do sensor quando aplicado com os gases: ar, metano e etanol. Na presença de ar e metano ocorre uma queda da resistência, enquanto na presença de etanol ocorre um aumento da resistência, esse comportamento caracteriza a

seletividade do sensor para diferentes gases, uma característica importante no sensoriamento de gases. A variação da resistência elétrica está relacionada a uma reação de óxido-redução que ocorre na superfície do sensor, na presença do gás etanol o sensor tende a capturar elétrons livres da espécie gasosa, aumentando da resistência do material.

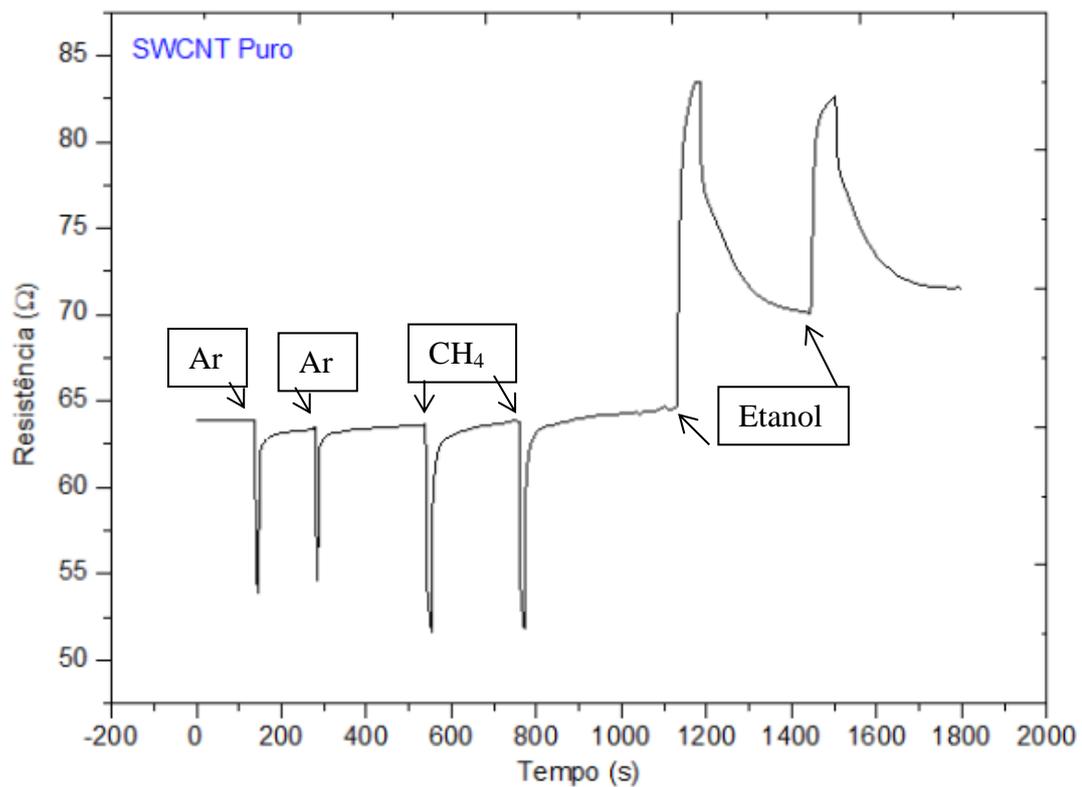


Figura 41. Curva R/t para NTC puro de parede simples na presença de ar, metano e etanol.

A Figura (42) mostra a curva R/t para o sensor 2 na trilha de NTC de parede múltipla e é possível observar um aumento da resistência do sensor, no entanto o sensor teve uma baixa sensibilidade, quase que imperceptível para as aplicações dos gases ar e metano, concluindo que o sensor não é sensível na presença desses gases. No entanto, quando exposto ao vapor de etanol o sensor apresenta uma resposta de alta sensibilidade.

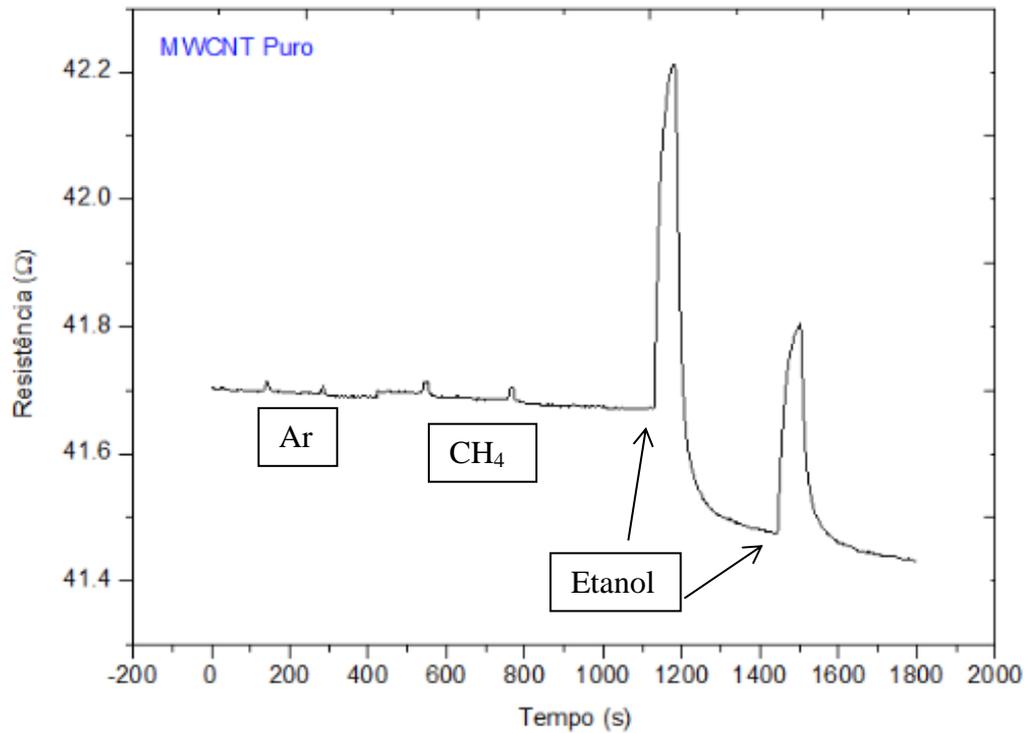


Figura 42. Curva R/t para NTC puro de parede múltipla, na presença de ar, metano e etanol.

As Figuras (43 e 44) apresentam os sensores expostos ao vapor de água, observa-se que os NTC de parede simples e múltipla apresentaram respostas contrárias.

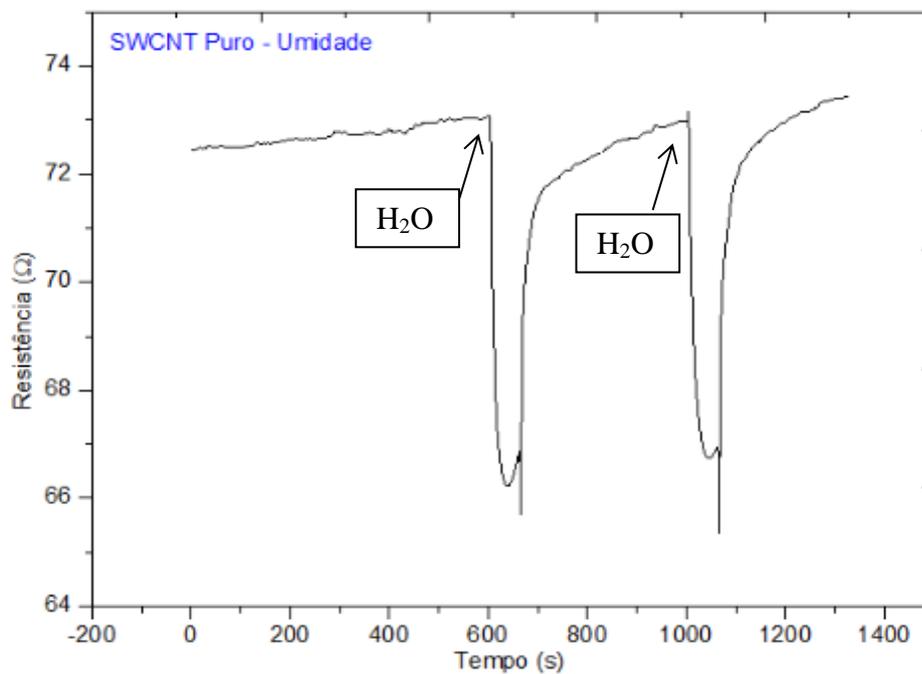


Figura 43. Curva R/t para NTC puro de parede simples na presença de vapor de água.

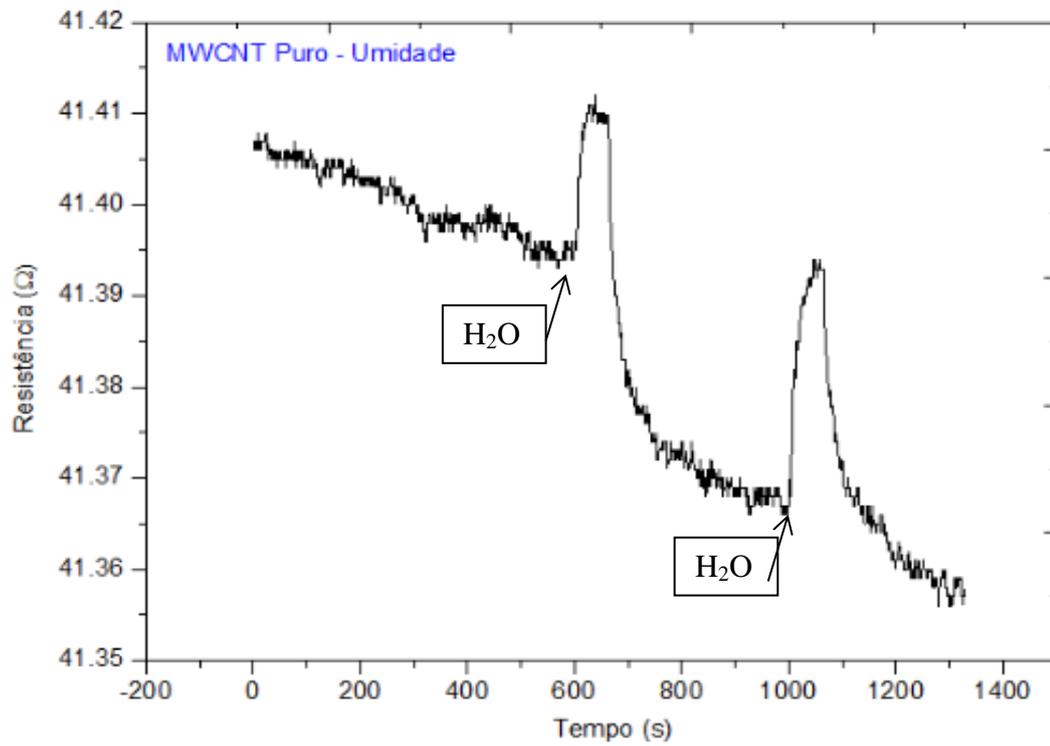


Figura 44. Curva R/t para NTC puro de parede múltipla na presença de vapor de água.

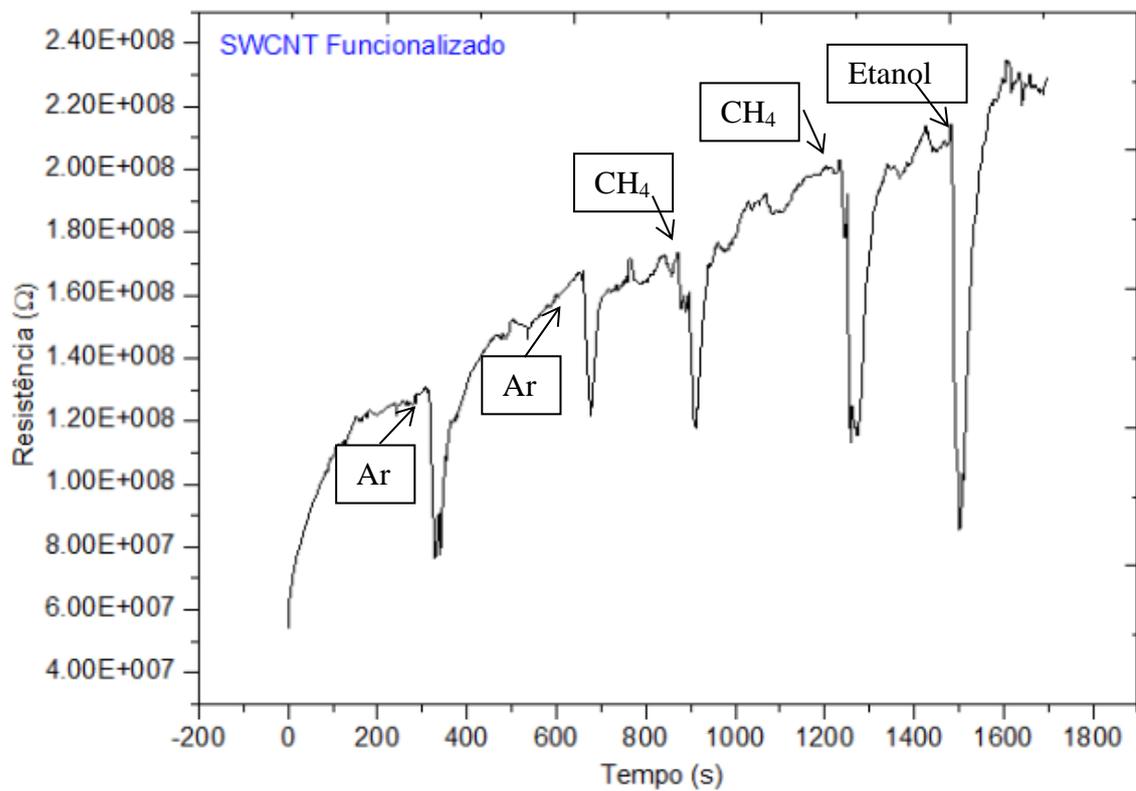


Figura 45. Curva R/t para NTC funcionalizado de parede simples na presença de ar, metano e etanol.

A Figura (45) que corresponde ao sensor 3 com a trilha de NTC de parede simples apresenta as respostas da resistência do sensor na aplicação de diferentes gases. Para os dois casos é possível observar comportamento com resposta de redução da resistência na adsorção de gases na superfície, característica de uma resposta de redução do sensor, o sensor capta os elétrons livres desprendidos pelos gases. O mesmo ocorre para a trilha com NTC de parede múltipla (Fig. 46).

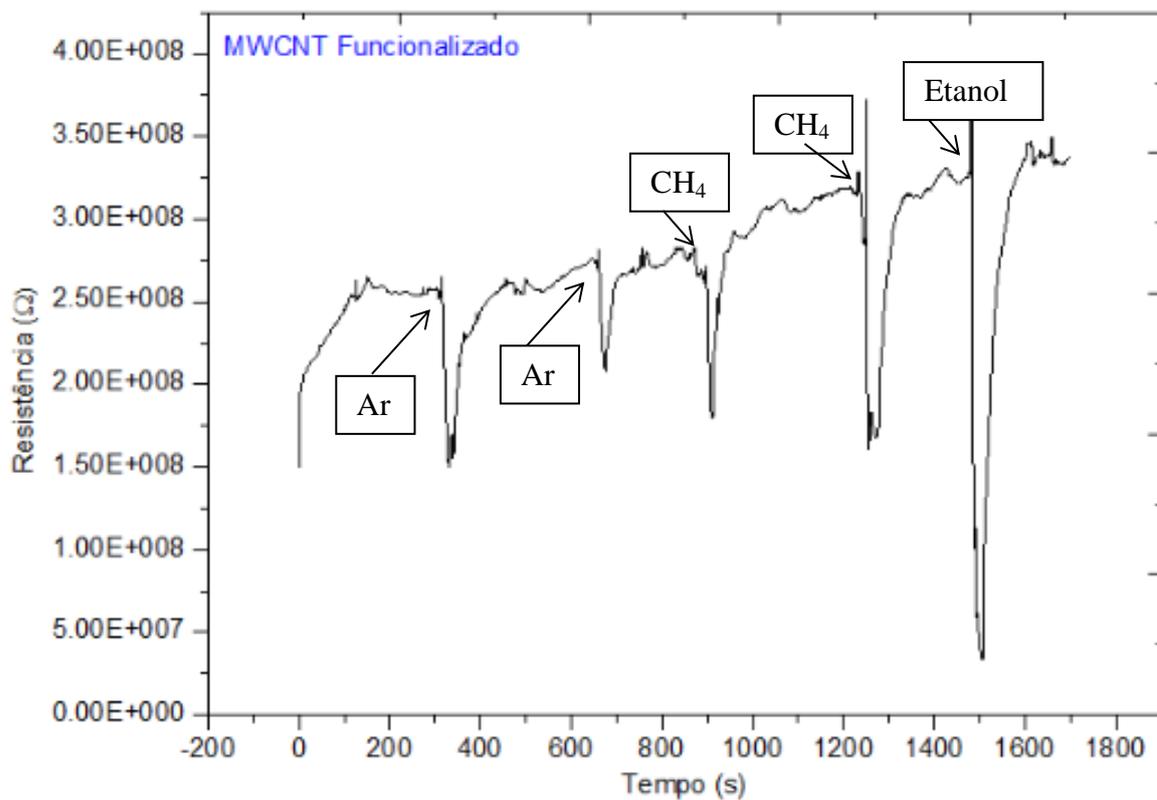


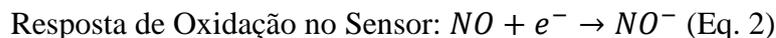
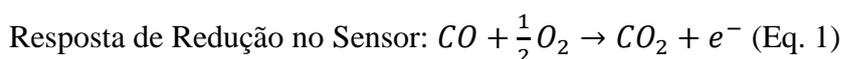
Figura 46. Curva R/t para NTC funcionalizado de parede múltipla na presença de ar, metano e etanol.

4.2.2.1 Mecanismo Sensorial

De acordo com ERANNA (2012) o mecanismo de trabalho dos sensores corresponde a variação da superfície elétrica na presença de um ambiente gasoso de trabalho. A resistência elétrica é alterada na adsorção de uma espécie de gás. O material semicondutor causa uma dissociação dos gases em íons carregados na superfície, que resulta na transferência de elétrons. A característica elétrica desses materiais depende criticamente da sua composição

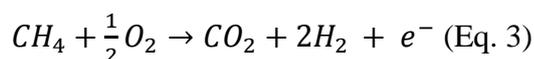
química e natureza. A superfície dos materiais pode ter propriedade de doar ou receber elétrons na presença do gás, as reações que ocorrem na superfície determinam o desempenho dos sensores. A interação entre gases e o sólido da superfície, os átomos presentes nas fronteiras dos grãos (em inglês, *grain boundaries* – GBs) e a interface do sensor são variáveis críticas para a análise das propriedades desses sensores.

A resposta do sensor é determinada pelos processos que ocorrem na superfície do sensor e explicada em termos da captura de elétrons livres na banda dos materiais semicondutores na adsorção de espécies de gases. Esse mecanismo é relacionado pelas reações de óxido-redução, basicamente representado por duas equações, uma de resposta de redução e outra de oxidação, caracterizada pelo aumento e diminuição da condutância elétrica ($C = 1/R (\Omega^{-1})$) do material, respectivamente. As reações que ocorrem na superfície do sensor são apresentadas a seguir (Eqs. 1 e 2), nesse exemplo são utilizadas as moléculas de CO e NO, o mecanismo de óxido-redução também ocorre na presença de outros gases.



Para os resultados das caracterizações apresentadas neste trabalho, é possível verificar que em algumas situações ocorre uma resposta de redução no sensor, quando há um aumento da resistência elétrica do material; e resposta de oxidação, quando há diminuição da resistência elétrica do material.

Geralmente, no ambiente exposto com metano (CH_4) ocorre uma resposta de redução no sensor, que pode ser observada pela Equação (3) e pelas Figuras (42, 46 e 47).



Seguindo o mesmo raciocínio das Equações 1 e 2, podemos aplicar os conceitos para nos ambientes gasosos de ar, vapor de etanol e vapor de água.

Em resumo, a Figura (47) esquematiza os processos que ocorrem entre a superfície do sensor e os compostos gasosos, indicando a resposta de redução no sensor, que é vista pela liberação dos elétrons dos gases exemplificados na figura.

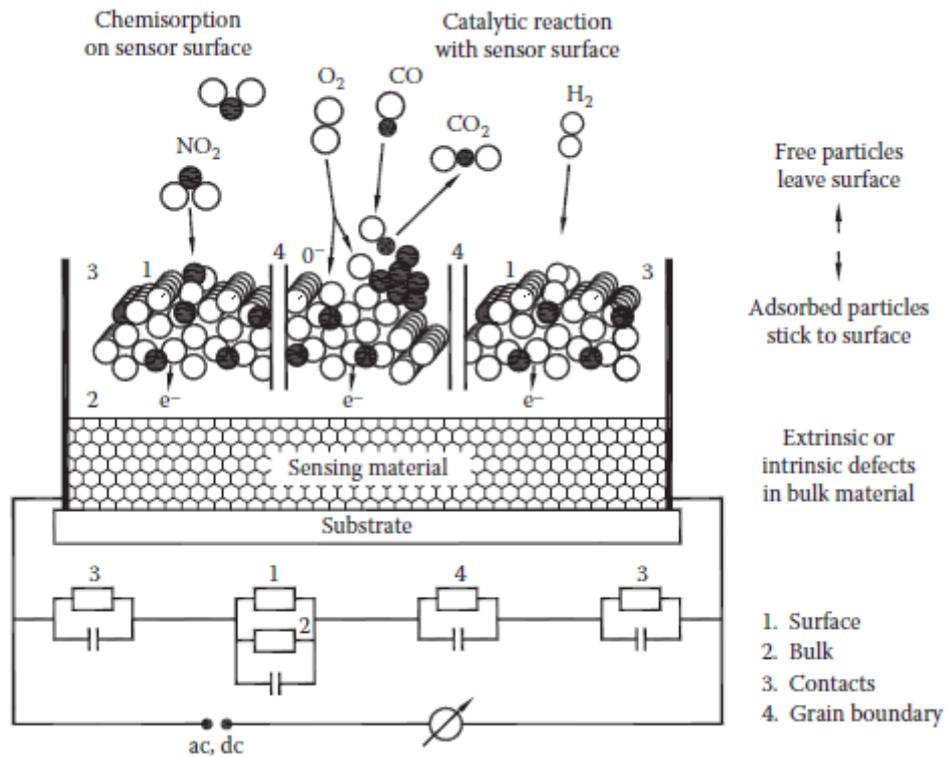


Figura 47. Representação esquemática das etapas do sensoriamento de gases (ERANNA, 2012).

4.2.2.2 Sensibilidade do Sensor

A sensibilidade do sensor é obtida pelas curvas características da resistência em função do tempo (R/t) e seu resultado é obtido através da Equação (4) (FALLA, 2004).

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_F - R_0}{R_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,

$\frac{\Delta R}{R_0}$ é a resistência específica;

R_0 é a resistência inicial;

R_F é a resistência final.

Ainda de acordo com ERANNA (2012) a sensibilidade do sensor depende diretamente da concentração do gás, à medida que se aumenta a concentração do gás há um aumento da sensibilidade.

Observando as curvas R/t para os sensores em relação à sensibilidade e as proporções de gases injetadas em cada análise verifica-se que para os NTC de parede simples a sensibilidade é maior que os NTC de parede múltipla, isso é observado comparando-se a mesma quantidade de gás injetada para os dois materiais.

A sensibilidade do nanotubo funcionalizado e funcionalizado com a porfirina teve um resultado maior do que os NTC puros sem funcionalização.

4.2.2.3 Tempo de Resposta e Recuperação

Para aplicações sensoriais, é importante que o sensor tenha uma boa resposta quando na aplicação de gases. Para os NTC observaram-se respostas instantâneas quando na aplicação dos gases, isso representa como uma boa característica do sensor. O tempo médio de recuperação foi possível ser analisado pelos resultados apresentados no item 4.2.2, que corresponde o tempo de retorno à resistência inicial do sensor, obtendo-se em média um valor de 3 min. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados em um *review* realizada com sensores de gases baseados em nanotubos de carbono (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

4.2.2.4 Temperatura

Este trabalho utilizou a temperatura ambiente para a realização das medidas do sensoriamento de gases. Os resultados mostraram-se concordantes com os estudos realizados por MORAES (2014) e JIMÉNEZ-CADENA *et al* (2007), considerando que a temperatura ambiente é favorável para a utilização dos sensores com NTC.

4.3 VANTAGENS DO NANOSENSORIAMENTO

Diante dos resultados apresentados e das pesquisas referentes aos materiais nanoestruturados e seu uso em sensoriamento de gases é possível verificar que esses materiais

apresentam propriedades físicas e químicas importantes para essa aplicação. Comparando com métodos comerciais de detecção de gases há várias vantagens de realizar o nanosensoriamento, os materiais nanoestruturados podem aumentar a área superficial do sensor, tendo como consequência um aumento da resposta do sensor devido às reações de oxido-redução na superfície do material, isso provoca um aumento da sensibilidade do sensor.

Segundo ERANNA (2012) algumas pesquisas vêm sendo realizadas para a aplicação de nanotubos como elementos de detecção de gases. Esses materiais possuem uma elevada área superficial devido a sua nanoestrutura, formada por diâmetros nanométricos (nm), levando a um aumento da sensibilidade, seletividade, estabilidade e rápida resposta do nanosensor. Essas características podem ser comprovadas com os resultados da caracterização elétrica. Outra vantagem é que os sensores à base de nanotubos apresentam boas respostas em temperatura ambiente.

A partir dos resultados foi possível verificar a alta sensibilidade dos nanotubos de carbono para diferentes gases aplicados e tempo de resposta instantâneo. Essas características representam uma vantagem quando comparados a sensores comerciais, como por exemplo, o sensor de gás metano da Futurlec Gas Sensors, que apresenta resposta em 60 segundos (Fig. 48).



Figura 48. Sensor Comercial (Futurlec, 2015).

5. CONCLUSÃO

As pesquisas bibliográficas possibilitaram um ganho de conhecimento para a construção da parte escrita e prática do TCC, na área de materiais nanoestruturados e suas aplicações como sensores de gases. É possível concluir que o nanosensoriamento é

importante em aplicações como o monitoramento ambiental e controle das emissões veiculares e industriais.

Nas análises de caracterização morfológica dos materiais foi possível obter espectros dos NTC e dos gases de trabalho. Os NTC funcionalizados apresentaram bandas referentes ao grupo carboxílico, resultante do processo da funcionalização.

O objetivo das nanoestruturas é obter bons parâmetros para o nanosensoriamento de gases. Os nanotubos de carbono foram estudados em sua forma pura e funcionalizados. O processo de funcionalização é utilizado para modificar a estrutura e superfície do nanotubo com o objetivo de obter uma melhor sensibilidade, esse parâmetro foi visualizado a partir dos resultados obtidos. A seletividade é um parâmetro difícil de ser alcançado no sensoramento, nas análises realizadas foi possível observar uma boa seletividade para o NTC puro de parede simples, os demais materiais não obtiveram boa seletividade para os gases analisados. Os tempos de resposta e recuperação foram avaliados e estiveram de acordo com as referências bibliográficas.

Os NTC de parede simples apresentaram maior sensibilidade do que os NTC de parede múltipla. Os nanosensores apresentaram tempo de resposta instantâneo e tempo de recuperação médio de 3 min. Ambos os materiais apresentaram boas respostas em temperatura ambiente.

É importante ressaltar que os nanosensores aplicados com NTC funcionalizados e porfirina apresentaram uma boa resposta e alta sensibilidade devido a melhores propriedades de condução de elétrons provenientes da ligação entre esses materiais.

Destaca-se que os nanosensores testados apresentam baixos custos e os substratos utilizados são placas de alumina que podem ser desenvolvidas manualmente, os nanosensores são portáteis, de fácil uso e trabalham em temperatura ambiente.

Finalmente, a aplicação desses sensores no monitoramento do gás proveniente da indústria Ambev, localizada no Gama-DF, é condizente com a importância do monitoramento ambiental e industrial. E espera-se, para trabalhos futuros, a inserção de projetos utilizando nanosensores em parcerias com o setor industrial.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO, E.C. **Desenvolvimento de Nanosensores para Detecção de Gases Poluentes Emitidos no Distrito Federal**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2013.

BELIN, T.; EPRN, F. **Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review**. *Materials Science and Engineering B*, v. 119, p. 205-118, 2005.

BENN, F.R.; McAULIFFE, C.A. **Química e Poluição**. Tradução de Luiz Roberto Moraes Pitombo e Sérgio Massaro. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1981.

BERGOLI, R.S. **Nanotubos de Carbono Interagindo com Selênio: Uma Simulação de Primeiros Princípios**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

CASTRO, R.H.; HIDALGO, P.; PEREZ, H.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F.; GOUVÊA, D. **Relationship Between Surface Segregation and Rapid Propane Electrical Response in Cd-doped SnO₂ Nanomaterials**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, p. 263-269, 2008.

DINIZ, E; CASTRO, R.H.; HIDALGO, P.; **Enhanced Electrical Conduction in Aluminum Wires Coated With Carbon Nanotubes**. *Materials Letters* 65, p. 271-274, 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. **Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy**. *The Annual Review of Condensed Matter Physics*, p. 89-108, 2010.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2013**. São Paulo, 2014.

CONTÉS-DE JESÚS, E. C.; LI, J.; CABRERA, C. R. **Latest Advances in Modified/Functionalized Carbon Nanotube-Based Gas Sensors**. Cap. 15. INTECH BOOKS. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books> >. Acesso em: 20 out. 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPd, **Sumário Mineral**, Volume 31, 2010.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**. Ed. Artliber, São Paulo – SP, 2006.

ERANNA, G. **Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices**. Sensors and Nanotechnology Group, Central Electronics Engineering Research Institute Pilani, India; Ed. Taylor and Francis Group LLC, New York, 2012.

FALLA, M. P. H. **Estudo Nanoestrutural de Pós à Base de SnO₂ para a Construção de Sensores de Gases Seletivos ao SO₂**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2004.

FALLA, P. H.; DIAS, M.O.; VIEIRA, H.; JUNIOR, R.; SILVA, L.; NOGUEIRA, P. **Optimizing the Efficiency of Photovoltaic Solar Cells Using Synthesized TiO₂ Semiconductor Nanomaterials and Functionalized Carbon Nanotubes**. Ises Solar – World Congress, 2013.

FAROU, M.H. **Método de Pechini para Preparação de Nanopartículas**. IX Semana de Estudos de Física, Departamento de Física Unicentro, Guarapuava - PR, 2011.

FILHO, A.G.; FAGAN, S.B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. Química Nova, Vol. 30, No. 7, p. 1695-1703, 2007.

FUTURLEC – **Gas Sensors** – Disponível em <<http://www.futurlec.com/>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

GRIM, R.E.; NÜVEN, N. **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**, Amsterdã, Holanda, Editora Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

GUPTA, J.; VIJAYAN, C.; MAURYA, S.K.; GOSWAMI, D. Ultrafast Nonlinear Optical Response of Carbon Nanotubes Functionalized with Water Soluble Porphyrin. Elsevier, Optics Communications 285, p. 1920-1924, 2011.

HENNRICH, F.; CHAN, C.; MOORE, V.; ROLANDI, M.; O'CONNELL, M. **The Element Carbon in Carbon Nanotubes**. Ed. Taylor and Francis Group LLC, New York; Cap.1, pp. 1-16, 2006.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. **Energia e Meio Ambiente**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

ITAGAKI, Y.; DEKI, K.; NAKASHIMA, S.; SADAOKA, Y. **Toxic Gas Detection Using Porphyrin Dispersed Plymer Composites**. Sensors and Actuators B: Chemical, p. 393-397, 2005.

JESUS, K.A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J. **Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

JIMÉNEZ-CADENA, G.; RIU, J.; RIUS, F. X. **Gas Sensors Based on Nanostructured Materials**. Revista The Analyst, Vol. 132, p. 1083-1099, 2007.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon Nanotubes – Advanced Topics in Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Ed. Springer, New York, 2008.

LVOVA, L.; NATALE, C.; PAOLESSE, R. **Porphyrin-based Chemical Sensors and Multisensor Arrays Operating in the Liquid Phase**. Sensors and Actuators B: Chemical, p. 21-31, 2013.

MAI, E. F. **Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e Sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

MORAES, M. C.; GALEAZZO, E.; PERES, H. E. M.; DANTAS, M. O. **Desenvolvimento de Sensores de Gás Baseados em Nanotubos de Carbono**. 22º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP (SIICUSP), São Paulo, Brasil, 2014.

NIST – **National Institute of Standards and Technology** – Disponível em <<http://www.nist.gov/>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

OLIVEIRA, J.; HIDALGO, P; BATISTA, M., FAGGION, F. **Efeitos da injeção de água na performance e característica de emissões em motores diesel de injeção direta utilizando misturas diesel-biodiesel**. Congresso SAE, Brasil, 2014.

PATIL, G.E.; JAIN, G.H. **Thin Films for Solar Cell Applications**. LAP Lambert Academic Publishing, Germany, 2011.

PORFIRIO, M. **Proposta Metodológica para o Monitoramento de Gases Poluentes Derivados de Veículos Automotores em Centros Urbanos**. Dissertação (Mestrado em Transportes), Universidade de Brasília, Brasília DF, 2008.

ROSSO, M. A. **Origins, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes and Fullerenes**. 2001. Curso de Graduação IT 283 Advance Materials and Processes. California State University Fresno Spring, 2001.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER G.C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5 ed. United States: John Wiley and Sons, 1991.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. São Paulo: Bookman Editora, 2002.

SUEHEARA, B.B. Síntese de Nanoaditivo de Argila Bentonítica para Formulação de Fluidos de Perfuração à Base de Água. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2013.

WANG, Y.; YEOW, J.T.W. A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors. Journal of Sensors, 24 p., 2009.

YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Overview of Gas Sensor Technology in Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors. Ed. Nova Science Publishers Inc, New York; Cap 1, pp.1-32, 2007.

YANG, N.; CHEN, X.; REN, T.; ZHANG, P.; YANG, D. Carbon Nanotube Based Biosensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 26p., 2014.