

Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia Eletrônica

ESTUDOS E APLICAÇÕES DE GRAFENO EM NANOSENSORES

Autor: Bruno Paiva Alves
Orientador: Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF
2022



Bruno Paiva Alves

ESTUDOS E APLICAÇÕES DE GRAFENO EM NANOSENSORES

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

Universidade de Brasília - UnB

Faculdade UnB Gama - FGA

Orientador: Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Brasília, DF

2022

Bruno Paiva Alves

ESTUDOS E APLICAÇÕES DE GRAFENO EM NANOSENSORES/ Bruno
Paiva Alves. – Brasília, DF, 2022-
50 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA , 2022.

1. Nanossensor. 2. Grafeno. I. Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla. II. Univer-
sidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. ESTUDOS E APLICAÇÕES
DE GRAFENO EM NANOSENSORES

CDU 02:141:005.6

Bruno Paiva Alves

ESTUDOS E APLICAÇÕES DE GRAFENO EM NANOSSENSORES

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

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 30 de setembro de 2022:

Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla
Orientador

**Prof. Dr^oRonni Geraldo Gomes De
Amorim**
Convidado 1

Prof. Dr^oJosé Felício Da Silva
Convidado 2

Brasília, DF
2022

Agradecimentos

Faço, primeiramente o agradecimento a Prof. Pilar que me acompanha desde em 2017 em monitorias e em projetos de extensão e sempre me deu muito apoio para eu prosseguir na FGA e seguir o rumo da minha graduação

Segundo, agradeço ao Prof. Ronni que se dispôs a me acompanhar desde quando eu comecei o meu processo na FGA dando aula de introdução a álgebra Linear e sempre foi muito carismático e amigo e quero seguir junto com a Prof. Pilar amigos para a vida toda e quem sabe fazer uma parceria entre graduação e empresa Terceiro. Agradeço a minha família, principalmente meus pais e minha irmã, que me apoiam sempre quando eu tenho que ficar horas e horas na faculdade, estudando, mas aprendendo a viver nesse meio acadêmico.

E também quero agradecer a minha namorada que me apoia e me dá força nos momentos mais difíceis e apesar de ter entrado na UNB quando eu já me encontrava, me apoia e sempre esteve comigo nesses momentos legais e difíceis que o ensino superior me proporciona.

E por último, aos meus convidados que vieram assistir à apresentação desse trabalho de conclusão de curso e que se despuseram seu tempo para apreciar a apresentação.

Resumo

Nos últimos anos o grafeno tem recebido especial atenção devido às suas extraordinárias propriedades de transporte elétrico e estrutural, além da alta biocompatibilidade e características ópticas e térmicas, que potencializam a aplicação deste nanomaterial em sensores ultrasensíveis e seletivos. Em relação às propriedades mecânicas, o grafeno está entre os materiais mais fortes, resistentes e flexíveis encontrados tanto na natureza quanto aos produzidos de forma artificial. Existem vários métodos de sínteses do grafeno, sendo o método de Hummers dentre os mais utilizados. Esse material apresenta ligações π na sua estrutura o que o torna um material que conduz altas taxas de tensão e corrente. Assim, a aplicação do grafeno é ampla, nos setores como energia, indústria e outras, e na área eletrônica como nanosensores e supercondutores. O objetivo deste trabalho é aprofundar nos estudos de caracterização elétrica dos nanosensores com base em grafeno desenvolvidos no laboratório, como resposta do Etileno proveniente do amadurecimento das frutas.

Palavras-chaves: Grafeno, supercondutor, Nanosensor, Etileno, Permanganato.

Abstract

In recent years, graphene has received special attention due to its extraordinary electrical and structural transport properties, in addition to its high biocompatibility and optical and thermal characteristics, which enhance the application of this nanomaterial in ultrasensitive and selective sensors. Regarding mechanical properties, graphene is among the strongest, toughest and most flexible materials found both in nature and artificially produced. There are several methods of graphene synthesis, the Hummers method being one of the most used. This material has π bonds in its structure, which makes it a material that conducts high rates of voltage and current. Thus, the application of graphene is wide, in sectors such as energy, industry and others, and in the electronics area such as nanosensors and superconductors. The objective of this work is to deepen in the studies of electrical characterization of nanosensors based on graphene developed in the laboratory, as a response of Ethylene from the ripening of fruits.

Key-words: : Graphene, superconductor, Nanosensor, Ethylene, Permanganate.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura cristalina do grafeno: átomos de carbono localizados numa rede hexagonal	24
Figura 2 – Fórmula estrutural plana do Etileno	26
Figura 3 – Diagrama de rota do método de Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958)– óxido de grafite	30
Figura 4 – Ácido Sulfúrico e Peróxido de Hidrogênio Utilizados na Etapa de Síntese Química de Grafite em Pó.	31
Figura 5 – Óxido de grafite no banho de gelo para não ultrapassar 30°C.	31
Figura 6 – Mistura após processo de sonificação.	32
Figura 7 – A) Sistema de Filtragem à Vácuo da Suspensão; B) Suspensão de Óxido de Grafite.	32
Figura 8 – Diagrama de rota do método de Hummers– Óxido de Grafeno.	32
Figura 9 – A) banho ultrassônico; B) processo de centrifugação; C) fase líquida e fase sólida.	33
Figura 10 – Diagrama de rota do método de Hummers et al (1958)	33
Figura 11 – Lâmpada UV utilizada no experimento.	34
Figura 12 – Radiação Ultravioleta em contato com oxido de grafeno dissolvido em água destilada.	34
Figura 13 – Equipamento para a análise FTIR da Thermo Scientific.	35
Figura 14 – Equipamento para a análise dos Raios X(UNB -Faculdade Geologia).	36
Figura 15 – Equipamento para fazer os raios UV-VIS da Thermo Scientific.	37
Figura 16 – Equipamento SDT Q600-TA para a análise Raio X.	37
Figura 17 – Placa com terminais interdigitados para deposição do material sensor.	38
Figura 18 – Nanopartículas de Óxido de Alumínio com 2,5% de $KMnO_4$ (Al_2O_3 - $KMnO_4$ 2,5%).	39
Figura 19 – Nanopartículas de grafeno.	39
Figura 20 – Deposição das nanoparticulas Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$ dispersas em isopropanol.	40
Figura 21 – Suporte para colocar o Nanosensor	40
Figura 22 – Equipamento de caracterização elétrica B1500A- Semiconductor Device Analyzer da Agilent.	41
Figura 23 – Banana dentro uma garrafa com obtenção do gás Etileno	41
Figura 24 – Sílica gel para evitar umidade.	42
Figura 25 – Seringa utilizada no experimento.	42
Figura 26 – Espectro FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier) do grafeno.	43
Figura 27 – Difratoograma do grafeno.	44

Figura 28 – Gráfico UV VIS (Ultravioleta visível) grafeno. Fonte: Autores	45
Figura 29 – Gráfico TGA do grafeno	46
Figura 30 – Detecção do Etileno no nanosensor de Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$	46
Figura 31 – Curva condutância para o grafeno.	47
Figura 32 – Gráfico do sensor de grafeno.	47

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do Grafeno. Fonte:	26
Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses do grafeno.	30
Tabela 3 – Tabela de perdas de massa para diferentes faixas de temperatura	45

Lista de símbolos

Λ	Lambda
π	Número PI
μ	Micro
M Ω	Megaohms
K Ω	Kiloohms
mm	Milímetros
FTIR	Teste de infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
UV VIS	Teste Ultravioleta visível ou invisível
nm	Nanômetro
cm	Centímetro
mm	Milímetro
$^{\circ}C$	Graus Celsius
dc	Depois de Cristo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Justificativa	19
1.2	Objetivos Gerais	19
1.3	Objetivos Específicos	20
2	HISTORIA-DA-NANOTECLOGIA	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1	Grafeno	24
3.1.1	Propriedades do Grafeno	25
3.1.1.1	Propriedades Mecânicas do Grafeno	25
3.1.1.2	Propriedades Elétricas	25
3.1.1.3	Propriedades Ópticas	25
3.1.1.4	Propriedades Térmicas	25
3.2	Etileno	26
3.2.1	Aplicações do Etileno	27
3.2.2	Aplicações de Sensores colorimétricos de Etileno	27
4	PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1	Materiais e Reagentes	29
4.2	Grafeno produzido pelo método de Hammers modificado	30
4.2.1	Obtenção de Óxido de Grafite	30
4.2.2	Obtenção de Óxido de Grafeno	32
4.2.3	Obtenção de Grafeno	33
4.3	Caracterização Estrutural	35
4.3.1	Técnica FTIR (infravermelho com transformada de Fourier)	35
4.3.2	Caracterização por difração de Raio-X	36
4.3.3	Medidas de espectroscopia eletrônica UV-Vis	36
4.3.4	Análise termogravimétrica (TGA)	37
4.4	Produção de nanosensores	38
4.4.1	Produção do gás Etileno	40
5	RESULTADOS	43
5.1	Caracterização Estrutural	43
5.1.0.1	Espectroscopia FTIR	43
5.1.1	Caracterização por difração de Raio-X	43

5.1.2	Caracterização de espectroscopia eletrônica UV-Vis	44
5.1.2.1	Caracterização de análise termogravimétrica (TGA)	44
5.2	Caracterização Elétrica	45
5.2.1	Nanosensor de Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$	45
5.2.2	Nanosensor de grafeno	45
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS	49

1 Introdução

1.1 Justificativa

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. 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 que torna-se possível quantificar e mensurar essas propriedades. Essas alterações emitem um sinal elétrico, cuja magnitude é proporcional à concentração do gás sob teste, a qual é mensurada como a quantidade de gás no qual o sensor de medição é exposto. Dependendo da natureza do material, cada sensor é caracterizado por ser sensível a um grupo de uma família de gases e, semelhante, cada gás pode ser detectado por diferentes materiais (ERANNA, 2012). Esses dispositivos têm uma grande demanda em diversas aplicações, tais como: poluição ambiental; emissões industriais; segurança pública; agricultura; aeronáutica; aeroespacial; dentre outras (JESÚS E. C.; LI, 2014). As características desejáveis dos sensores de gases são seletividade para diferentes gases, sensibilidade em baixas concentrações, rápida resposta, temperatura ambiente de operação, baixo consumo de energia, custo benefício e portabilidade.

As principais características encontradas desses dispositivos possibilitaram o conhecimento sobre as propriedades desses sensores quando aplicados com materiais diversos, tais como: óxidos metálicos; polímeros; orgânicos e nanoestruturas de carbono.

Uma das características dos materiais nanoestruturados é a grande razão de superfície área/volume, que favorece a absorção dos gases no sensor e pode aumentar a sensibilidade do dispositivo porque a interação entre os materiais e a parte de detecção é alta (JIMÉNEZ-CADENA G.; RIU, 2007).

De modo geral, a motivação para o desenvolvimento do trabalho em questão, a ser desenvolvido, aponta para a construção de nanosensores de grafeno, e nos estudos de caracterização elétrica na presença do etileno proveniente do amadurecimento das frutas.

1.2 Objetivos Gerais

Estudar a aplicação do grafeno como nanosensores

1.3 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser divididos em quatro:

- Sintetizar o grafeno a partir do grafite (Método Modificado de Hummers). ;
- Realizar estudos de caracterização elétrica do nanosensor;
- Comparar o desempenho de nanosensor de grafeno com o nanosensor de Al_2O_3 - $KMNO_4$ 2,5 % (óxido de alumínio com 2,5% de permanganato) na de detecção de etileno (amadurecimento das frutas).

2 Historia da Nanotecnologia

Apesar de parecer uma tecnologia recente, é bem mais antiga do que se pode imaginar. Historicamente, é de conhecimento que a tinta nanquim, desenvolvida na China há mais de dois mil anos, é composta de nanopartículas de carvão. E também, ainda no século IV, os romanos produziam pigmentos com partículas coloidais de ouro e prata, encontradas no famoso cálice de Lycurgus (o Cálice de Licurgo exposto no Museu Britânico), sendo este considerado o mais antigo, fabricado entre os anos de 290 e 325 d.C., objeto no qual foi utilizado nanomateriais, confeccionado em vidro e impregnado de nanopartículas de ouro e prata, nanopartículas com 50 nanômetros de diâmetro. Da mesma maneira, nos séculos XIV e XV, nos vitrais de algumas das catedrais europeias, era encontrada a presença de nanopartículas de cloreto de ouro e óxido de cloretos metálicos diversos, espalhando diferentes cores. Esta manipulação, a nível molecular, ocorreu de forma não intencional (BAWA, R, 2007).

No século XIX, o renomado cientista inglês Michael Faraday publicou, em seu artigo intitulado *Experimental relations of gold* (BOULAIZ, 2011), que uma das propriedades das nanopartículas de ouro aumentava a absorção da luz emitindo diferentes cores de acordo com o tamanho das nanopartículas. Reportou a formação de soluções coloidais vermelhas de ouro feitas por redução de cloridrato de $AuCl_4$ (ouro) por fósforo em CS_2 (sistema de duas fases) (THOMPSON, 2007), sem compreender totalmente ainda estas propriedades, tal qual como os romanos do século IV. No início do século XX, Gustav Mie, físico alemão, fez uma avaliação quantitativa relacionada ao fenômeno proposto por Faraday e assumiu que foi o resultado da oscilação coletiva dos elétrons confinados nestas partículas e a homogeneidade das partículas ao seu redor foram descritíveis por suas funções ópticas dielétricas em bulk (BAWA, 2007)

Em dezembro de 1959, em sua célebre palestra intitulada *There is plenty of room at the bottom* (Há muito espaço lá embaixo) proferida na reunião da Sociedade Americana de Física pelo físico Richard Feynman (o “Pai da Nanotecnologia”), ganhador de dois prêmios Nobel, foi considerado o marco inicial da nanotecnologia. A sua proposição foi que, na escala nanométrica, havia muitas coisas a serem reveladas, bem como novas e várias propriedades (ABDI, 2010).

Entretanto, o rompimento da barreira da manipulação intencional de objetos de tamanho nanométrico só aconteceu no início dos anos 80, com a invenção de novas técnicas de microscopia de elevada complexidade. Tais microscopias propiciaram o aumento da visão além dos limites do bilionésimo do metro, como por exemplo: microscópio de varredura por tunelamento (Scanning Tunnelling Microscopy, STM), microscópio de força

atômica (Atomic Force Microscopy, AFM), microscópio de varredura por sonda (Scanning Probe Microscopy, SPM), microscópio de campo próximo (NFM, near Field Microscopy) (MALISKA, 2007).

A nanotecnologia está concentrando investimentos vultuosos no mundo. Países como Estados Unidos (EUA), e os participantes da União Européia (EU) e Japão são os que apresentam o maior nível de desenvolvimento nessa área. Grande parcela do crescimento do mercado de nanotecnologia não provém da produção de nanomateriais básicos, mas sim, da capacidade de alguns segmentos, como o farmacêutico e o de semicondutores, de transformar os nanomateriais básicos em produtos de alto valor agregado (ABDI, 2010). Os EUA lideram o ranking pelo número de patentes em nanotecnologia. Nas posições seguintes, encontram-se Japão, China, Coréia e Alemanha. As empresas que mais registraram pedidos de patentes foram: IBM, Hewlett-Packard, Mícron Technology, AMD, Texas Instruments, Intel e Motorola, Canon, Alcatel-Lucent, Seiko Epson, Sumitomo, Samsung, Mitsubishi, Toshiba e Procter e Gamble. O Brasil, a partir de 2010, aparece em 13^o lugar no ranking de países que tem prioridade para depósito de patentes relacionadas à nanotecnologia e, desde 2008, ocupa essa mesma posição entre aqueles com prioridade para depósito de patentes relacionadas à nanobiotecnologia. Isso demonstra a presença brasileira no desenvolvimento de produtos ou processos relacionados à nanotecnologia e à nanobiotecnologia ou o interesse das empresas estrangeiras no mercado nacional (MALISKA, 2007).

O consumo global de todos os tipos de nanomateriais, em 2005, atingiu um volume de 9 milhões de toneladas métricas e US\$ 13,1 bilhões, com uma expectativa de alcance de 10,3 milhões de toneladas e US\$ 20,5 bilhões em 2010, considerando-se uma taxa de crescimento anual de 9,3%, em valor. Materiais orgânicos não-poliméricos respondem pela maior parcela do consumo total e o consumo dos nanomateriais óxidos aumentaram de 8,5% para 15,75%, em 2010 (ABDI, 2010). Os materiais metálicos são o segundo maior segmento com mais de 21% do mercado. Em 2010, o consumo dos materiais nanoparticulados decresceram 54,6% (MALISKA, 2007).

A comercialização é um ponto marcante na experiência nanotecnológica de países como os Estados Unidos, o Japão, a China, a Índia, os Tigres Asiáticos e os países da Europa. A política de se criar nichos de excelência na nanotecnologia é uma característica marcante da experiência desses países (GOMES, 2015b). O Brasil vem investindo cada vez mais em nanotecnologia, sendo que estudos relacionados à nanotecnologia vêm sendo incentivados pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) desde 2001, momento em que foram criadas 4 redes de pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia, nas seguintes áreas: materiais nanoestruturados, interfaces e nanotecnologia molecular, nanobiotecnologia e nanodispositivos semicondutores (MALISKA, 2007)..Mas, desde 2016 ,há imensos cortes da área tecnologia

do governo federal ,o qual não se consegue dar prosseguimento às pesquisas científicas.

O mercado total de produtos que incorporam nanotecnologias (incluindo semicondutores e eletrônicos) atingiu US\$ 135 bilhões em 2007. Ressalta-se que os valores estimados de mercado não se referem apenas às nanotecnologias incorporadas aos produtos finais, mas sim aos valores dos produtos como um todo. O setor químico é o que ocupa atualmente a maior parcela do mercado global de nanotecnologia, seguido pelos semicondutores. Setores como o farmacêutico, automotivo e defesa representam pequenas parcelas desse mercado. As pesquisas de prospecção tecnológica que vem sendo desenvolvidas no Brasil indicam que as oportunidades de negócio em nanotecnologia tendem a surgir primeiramente nos mercados de cosméticos, produtos provenientes da indústria química (catalisadores, tintas, revestimentos) e petroquímica, plásticos, borrachas e ligas metálicas (GOMES, 2015a).

A nanotecnologia tem sido apontada como uma das áreas de grande potencial para atender os objetivos do Milênio das Organizações das Nações Unidas (ONU). O caráter interdisciplinar e multidisciplinar garante a nanotecnologia ser uma tecnologia totalmente inovadora, trazendo benefícios a todas as áreas de estudo (GOMES, 2015a).

O presente trabalho, demonstrará as características dos materiais a serem trabalhados e também os gases que podem ser detectados na presença dos últimos.

3 Referencial Teórico

3.1 Grafeno

Segundo GEIM e NOVOSELOV (2007) “o grafeno é uma estrela em rápida ascensão no horizonte de ciência dos materiais e da física de matéria condensada (GEIM A. K.; NOSELOV, 2017).

O grafeno é na atualidade, um dos mais promissores nanomateriais em estudo no mundo, devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas. O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, composto de apenas um átomo de espessura e pode ser considerado como uma única camada de grafite. (GOMES, 2015a)

Em 2010, Andréy Geim e Konstantín Novosiólov em um estudo denominado Electric field effect in atomically thin carbon films, conseguiram isolar o grafeno a partir da síntese mecânica do grafite com uma fita adesiva (GEIM A. K.; NOSELOV, 2017).

O grafeno referenciado na Figura 1 é feito de uma única fina camada de hexágonos de carbono unidos por ligações sp^2 (ligação sigma- π), o qual é extremamente: resistente, flexível e possui ótimas características de condutividade elétrica, absorvendo apenas 2% da radiação eletromagnética, luz ultravioleta ou infravermelha (??).

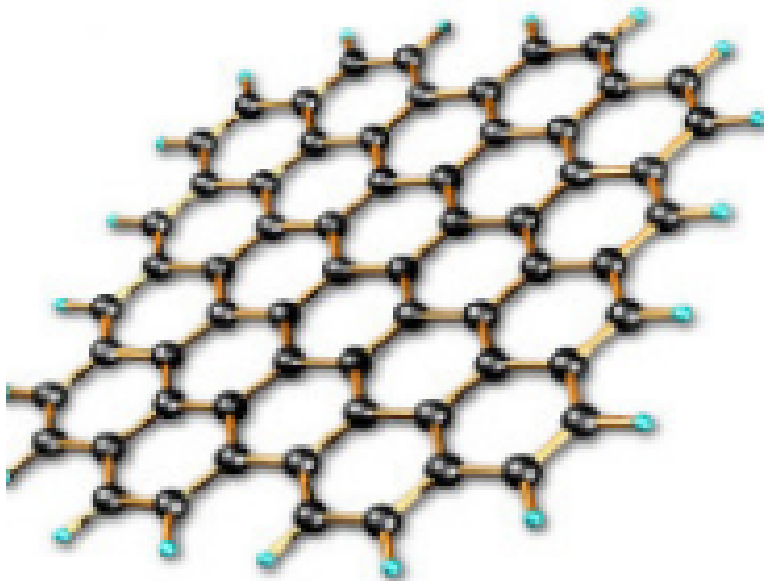


Figura 1 – Estrutura cristalina do grafeno: átomos de carbono localizados numa rede hexagonal. Fonte: (ARAUJO, 2015)

Este é um dos materiais mais interessantes e versáteis. Sua estrutura é de uma única

camada de átomos de carbono dispostos em uma configuração hexagonal, como falado na figura 1 a qual possibilita um conjunto de propriedades únicas e extraordinárias. Além de ser o material mais fino, resistente e leve conhecido, o grafeno é flexível, impermeável a diversas moléculas e um ótimo condutor elétrico e térmico.

Enquanto o mundo se esforça para manter seu ritmo de inovação, o grafeno tem muito a oferecer. Ele está ajudando a facilitar a próxima geração de tecnologia. Por exemplo, sua natureza forte e flexível possibilita visores de celulares e baterias flexíveis. Sua excelente capacidade de detecção é usada na próxima geração de eletrônicos como sensores e transdutores atuais (ARAUJO, 2015).

3.1.1 Propriedades do Grafeno

3.1.1.1 Propriedades Mecânicas do Grafeno

O grafeno é o material mais resistente já conhecido, tamanha resistência decorre das fortes ligações químicas formadas entre seus átomos de carbono. Ele é cerca de 200 vezes mais resistente que materiais largamente utilizados na construção civil, como o aço. (ABDI, 2010).

3.1.1.2 Propriedades Elétricas

Em virtude da estrutura hexagonal das ligações de carbono, os elétrons deslocam-se no interior dessas finas camadas em velocidades relativísticas, ou seja, próximas à velocidade da luz(aproximadamente 300000000 m/s) (ARAUJO, 2015). Em temperatura ambiente, a resistividade elétrica do grafeno é a mais baixa conhecida, menor que a da prata – o melhor condutor metálico que conhecemos. Isso o torna o material mais condutor do mundo .

3.1.1.3 Propriedades Ópticas

O grafeno é praticamente invisível a olho nu, já que permite a passagem de 97% a 98 % da luz incidente. Isso implica que, ao amontoarem-se diversas folhas de grafeno, é possível produzir um corpo perfeitamente negro, capaz de absorver quase toda a radiação incidente sobre ele .

3.1.1.4 Propriedades Térmicas

Em virtude das suas propriedades eletrônicas, o grafeno também é um excelente condutor térmico. Esse material é capaz de dissipar calor mais rápido que qualquer outro conhecido. (GOMES, 2015a). Sua condutividade térmica é 10 vezes superior à do cobre (GOMES, 2015a). Além disso, alguns estudos sugerem que sua temperatura de fusão seja

de 4125 K, cerca de 3851 °C (ARAÚJO, 2015). Na Tabela 3 1 Propriedades do Grafeno. Fonte: (ARAÚJO, 2015) são mostradas as propriedades do grafeno.

Tabela 1 – Propriedades do Grafeno. Fonte:

Propriedades	Grafeno
Densidade (g.cm)	2,26
Módulo Elástico (TPa)	1
Resistividade ($\mu\Omega$.cm)	50
Condutividade Térmica (W.m-1.K-1)	3000
Espessura (nm)	0,34
Transparência (%)	90
Resistividade ($\mu\Omega$.cm)	35

3.2 Etileno

O etileno ou eteno é o hidrocarboneto alceno mais simples da família das olefinas, constituído por dois átomos de carbono e quatro de hidrogênio (C_2H_4). Existe uma ligação dupla entre os dois carbonos. A existência de uma ligação dupla significa que o etileno é um hidrocarboneto insaturado. Pela nomenclatura IUPAC recebe a denominação de eteno (TAIZ, 2013).

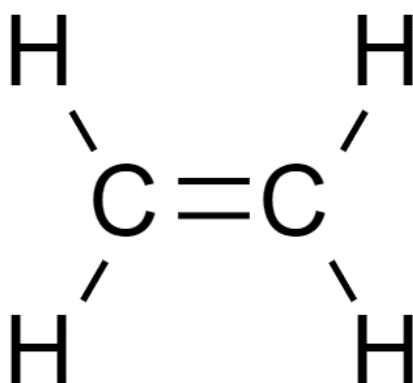


Figura 2 – Fórmula estrutural plana do Etileno .Fonte (TAIZ, 2013)

A molécula não pode girar em torno da ligação dupla, e os seis átomos dispõem-se no mesmo plano. O ângulo das duas ligações carbono-hidrogênio é de 117°C, muito próximo dos 120°C preditos pela hibridização sp^2 ideal (RAVEN P.; EVERT, 2015). É um gás incolor, odor etéreo, levemente adocicado que liquefaz a -103°C e solidifica a -169°C, sendo o composto químico de maior utilização no setor químico industrial. (RAVEN P.; EVERT, 2015).

3.2.1 Aplicações do Etileno

O etileno é usado como:

- Anestésico: Em intervenções cirúrgicas pode ser usado como anestésico moderado.
- Amadurecimento de frutas: O etileno é produzido naturalmente em plantas, sendo responsável pelo amadurecimento de frutos. É usado para amadurecer de maneira forçada frutas verdes.
- Fabricação do polietileno, plástico de amplo uso (as propriedades do polietileno dependem da técnica usada na polimerização).
- Utilizado na mistura denominada MGR (Mixed Gas Refrigerant - gás misto refrigerante), que é fundamental para liquefação do gás natural (GNL) em processos industriais, onde a refrigeração necessária é obtida por uma válvula Joule-Thomson (RAVEN P.; EVERT, 2015). A maior aplicação do etileno é através do emprego de derivados obtidos a partir dele (RAVEN P.; EVERT, 2015):
- Cloreto de etileno: Usado para a produção de tiocol (polissulfeto de polietileno) que é uma borracha sintética.
- Cloreto de vinila: É um monômero para a obtenção do polímero coroscal, vinilite e sarans que são plásticos.
- Óxido de etileno ou epóxido de etileno utilizados como inseticida.
- Diesterato: Plastificante de resinas e lacas.
- Celossolve e metilcelossolve: Solventes de tintas.
- Dietileno e trietileno: Solventes e plastificantes.
- Ftalato: Plastificante de resinas e plásticos.
- Éteres de glicol: Solvente para vernizes e tinta.

3.2.2 Aplicações de Sensores colorimétricos de Etileno

Muitas tecnologias já foram desenvolvidas afim de controlar a síntese e reduzir o etileno produzido pelos frutos. Por exemplo, a oxidação do etileno por meio do uso de permanganato de potássio ($KMnO_4$) apresenta aplicação no armazenamento, transporte e comercialização. Geralmente o ($KMnO_4$) é impregnado em plataformas porosas acondicionadas em sachês, visando a remoção do etileno dentro de embalagens. O etileno oxidado gera subprodutos, que após novas oxidações, será convertido em água (H_2O) e

gás carbônico (CO_2). A utilização de nanopartículas mesoporosas, com diâmetros da ordem de 5 a 110 nm, como plataformas para adsorção de $KMnO_4$ permite que a oxidação do etileno seja realizada com maior eficiência, devido a maior área superficial de contato. Neste contexto, foram desenvolvidos absorvedores de etileno baseados em plataformas nanométricas (nano-sílica comercial, nano-sílica sintetizada em laboratório e nano-alumina comercial), impregnadas com permanganato de potássio ($KMnO_4$). Estas plataformas visam à remoção de etileno produzido por frutos durante a pós-colheita, as quais causam alterações de coloração do $KMnO_4$ durante a oxidação do etileno, e podem ser empregados como indicador colorimétrico de amadurecimento. O desempenho das plataformas de sílica e alumina nanométricas (comerciais e sintetizada) foram comparadas com sílica e alumina micrométricas (comerciais). Dentre as plataformas avaliadas, a nano-alumina demonstrou ser a mais eficiente, atingindo um amplo espectro de oxidação diante das variáveis observadas (SPRICIGO, 2015).

Existem no mercado sensores colorimétricos baseados na mudança da coloração de materiais constituintes de um dispositivo, geralmente de modo irreversível, em resposta à presença do elemento que se deseja detectar (CAPRIOLI, 2014). A utilização da cor para análises e desenvolvimento de materiais para a agricultura é uma ferramenta importante que possibilita a padronização de processos. Os parâmetros bem definidos e internacionalmente reconhecidos permitem a repetitividade das avaliações e reprodução exata do produto final desejado.

A partir destes estudos, propomos neste trabalho o desenvolvimento de sensores na base de nanopartículas de Al_2O_3 dopadas com 2,5% de $KMnO_4$ para detecção dos gás etileno.

4 Parte experimental

4.1 Materiais e Reagentes

Para as sínteses do grafeno, foram utilizados os seguintes materiais disponíveis no laboratório:

- Balança digital Adventure Ohaus AR2140
- Balança digital Adventure Ohaus AR2140
- Digital Ultrasonic Cleaner 2500ml de Kondortech
- Filtro à Vacuubrand ME 1C
- Béquer de 10 ml, 100ml, 200ml e 1L
- Agitador
- Centrífuga 4000rpm 220V 60hz Daiki 80-2B
- Chapa aquecedora Fisatom Brasil 230V 60Hz e 25W
- Espectrofotômetro de infravermelho Nicolet™ ISTM 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific
- Difractômetro de Raio X- UltimaIV da Rigaku
- Espectrofotômetro UV-VIS-Evolution 220 da Thermo Scientific
- Equipamento TGA-DSC-TA Instruments- Q600
- Pinças
- Caixa térmica de plástico
- Caixa de madeira com bucal e interruptor
- Lâmpada UV OSRAM – Ultravitalux 300W

De acordo com a Tabela 2, foram apresentados os reagentes utilizados nas sínteses do grafeno.

Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses do grafeno. Fonte: Autores

Reagentes	Fórmula	Marca
Grafite	C	Empresa nacional
Nitrato de sódio	$NaNO_3$	Dinâmica
Ácido sulfúrico concentrado	H_2SO_4	L Queiroz
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	Dinâmica
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Peróxidos Brasil

4.2 Grafeno produzido pelo método de Hammers modificado

O grupo do Lab Nano-Tec sobre a supervisão da Prof. Maria del Pilar vem produzindo grafeno desde 2016, descrito nos métodos de Hummers ([HUMMERS, 1958](#))

4.2.1 Obtenção de Óxido de Grafite

O primeiro método para a obtenção do grafeno foi a síntese química do óxido de grafite, ou seja, esfoliação química de grafite em pó, utilizando o método empregado por Hummers (1958) ([HUMMERS, 1958](#)) ([GOMES, 2015a](#))([MACEDO, 2011](#)).

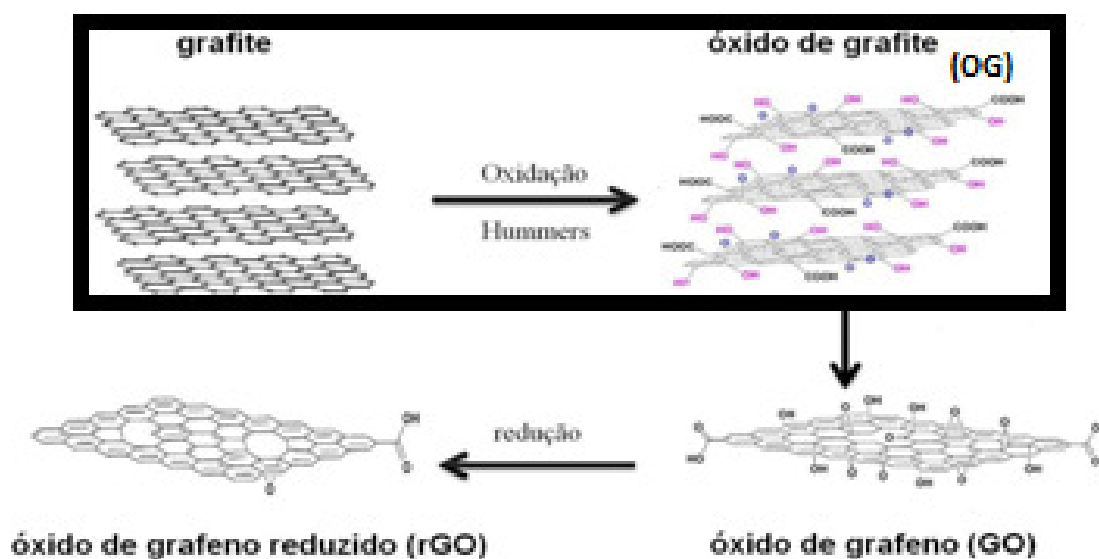


Figura 3 – Diagrama de rota do método de Hummers ([HUMMERS, 1958](#))– óxido de grafite. Fonte: ([DOMINGUES, 2013](#))

O grafite em pó utilizado foi um grafite comercial micrograf modelo 99503 UJ fornecido por Nacional de Grafite, código EMS 1227 01 (2,0 a 3,0 μm de granulometria) e perda por ignição de 99,5% de carbono. Para a preparação de óxido de grafite, este trabalho baseou-se nos estudo de ([GOMES, 2015a](#)) ([MACEDO, 2011](#)).

Usando grafite em pó como material de partida, a etapa de síntese foi realizada misturando-se 2g de grafite, 1,75g de nitrato de sódio ($NaNO_3$), 80 mL de ácido sulfú-



Figura 4 – Ácido Sulfúrico e Peróxido de Hidrogênio Utilizados na Etapa de Síntese Química de Grafite em Pó. Fonte:Autores

rico concentrado 98% (H_2SO_4), 10,5g de permanganato de potássio ($KMnO_4$), 550 mL de água destilada gelada e 210 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Peróxidos Brasil) concentrado (50% m/m). O permanganato de potássio foi adicionado lentamente, para que a temperatura do sistema não ultrapassasse $30^\circ C$ como mostra na 5



Figura 5 – Óxido de grafite no banho de gelo para não ultrapassar $30^\circ C$.Fonte:Autores

A mistura foi deixada em agitação por 30 minutos mergulhada em banho de gelo,(5) para controle de temperatura e após a passagem a retirada do banho de gelo, a mistura foi colocada em banho ultrassônico, por 45 minutos. Depois de realizada a passagem pelo ultrassom, a amostra foi mantida em repouso, por 24 horas. No final da sonificação a amostra apresentou uma cor marrom-esverdeada, conforme mostrada na figura 6.

Após a precipitação de um material de cor marrom escuro, o mesmo foi filtrado em um sistema de filtragem a quente e a vácuo e posteriormente sendo lavado com água destilada, até que o valor de pH da suspensão fosse 2, medido com papel indicador universal marca J. Prolab.(figura 7).



Figura 6 – Mistura após processo de sonificação. Fonte: Autores

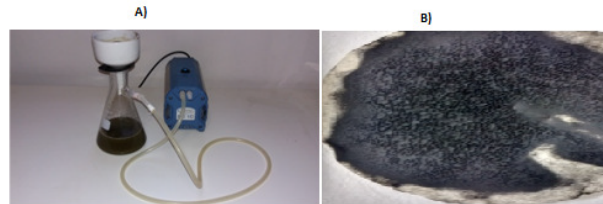


Figura 7 – A) Sistema de Filtragem à Vácuo da Suspensão; B) Suspensão de Óxido de Grafite. Fonte: Autores

4.2.2 Obtenção de Óxido de Grafeno

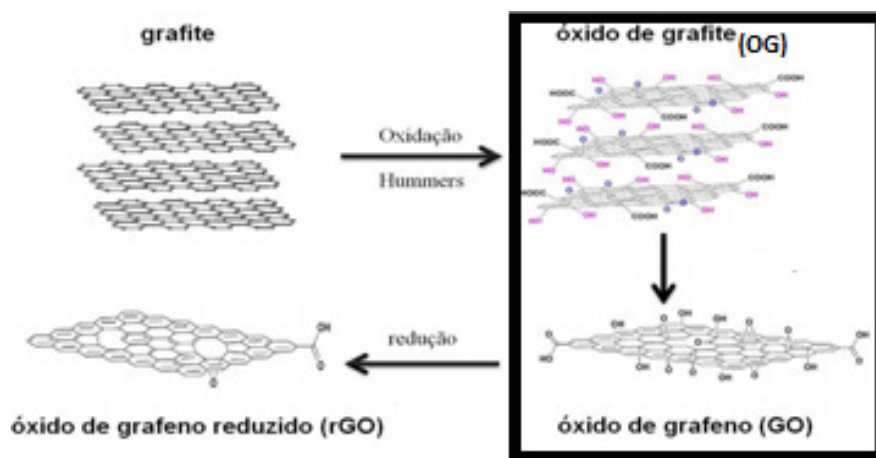


Figura 8 – Diagrama de rota do método de Hummers– Óxido de Grafeno. Fonte: (HUMMERS, 1958)

A segunda etapa para a obtenção do grafeno, foi a síntese química do óxido de grafeno, ou seja, esfoliação do óxido de grafite a fim de obter uma suspensão estável de óxido de grafeno.

Colocou-se 2g de óxido de grafite em um béquer e foi adicionado 80 ml de água destilada. O óxido de grafite dissolvido em água foi levado ao banho ultrassônico (Ultrasonom Kondortech – 2500 ml), por 30 minutos; posteriormente dividiu-se o óxido de grafite solubilizado em 12 tubos de ensaio e levados à centrífuga (Centribio 80 – 2B) por 12,5 minutos de agitação 4000 rotações por minuto.

Após este processo, os 12 tubos de ensaio apresentaram uma fase líquida de cor amarela e uma fase sólida de cor escura. Para drenar a fase líquida de cada tubo de ensaio, utilizou-se provetas plásticas. O sólido pastoso de cor escura precipitado ao fundo de cada tubo de ensaio, recebeu a adição de 4 ml de água destilada e posteriormente foi colocado em um béquer de 80 ml, como mostra na Figura 9.

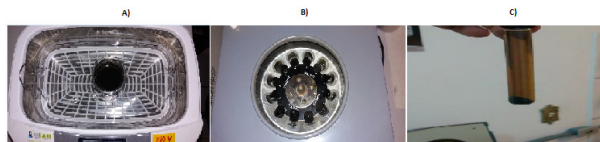


Figura 9 – A) banho ultrassônico; B) processo de centrifugação; C) fase líquida e fase sólida. Fonte: Autores

4.2.3 Obtenção de Grafeno

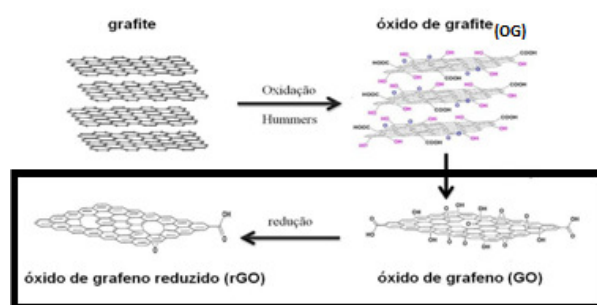


Figura 10 – Diagrama de rota do método de Hummers et al (1958). Fonte: (DOMINGUES, 2013)

A terceira etapa consiste na obtenção do grafeno. Foi realizada a redução do óxido de grafeno obtido na etapa 4.2.2. O óxido de grafeno dissolvido em água destilada foi levado à ação direta de radiação ultravioleta escolhida por conta de sua potência, por 5 horas em ambiente fechado. O tempo de 5 horas, se deu antes que toda a água destilada fosse evaporada. Para fazer a câmara de raio ultravioleta foi usada uma caixa de madeira pintada de preto, e acoplada uma lâmpada de Raio UV como na 12, isto simula um isolamento de raios UV, tal como mostrado na 11 e 12



Figura 11 – Lâmpada UV utilizada no experimento. Fonte: Autores

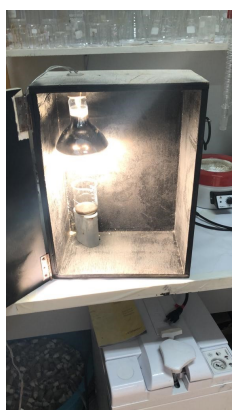
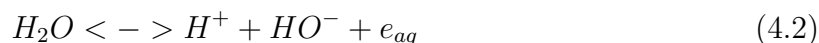


Figura 12 – Radiação Ultravioleta em contato com oxido de grafeno dissolvido em água destilada. Fonte: Autores

A radiação na faixa de UV (comprimento de onda de 200 nm até 400 nm) de alta potência gera um aquecimento local na solução aquosa de óxido de grafeno, ocorrendo desoxigenação térmica. Sob ação de radiação ultravioleta, a água (H_2O) pode ser fotodecomposto em radicais de O-H e H; o óxido de grafeno, portanto, reage com os radicais livres produzidos, reduzindo-se à grafeno.

A reação de foto decomposição, pode ser vista como:



4.3 Caracterização Estrutural

4.3.1 Técnica FTIR (infravermelho com transformada de Fourier)

A espectroscopia de infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados níveis vibracionais). Os níveis de vibração das moléculas dependem de vários fatores, como geometria molecular, acoplamento de vibrações e massas de átomos (ANDERSON, 2005). Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, a luz será absorvida somente se a molécula sofrer uma variação no seu momento dipolar durante a vibração (ANDERSON, 2005).

Para que uma molécula apresente absorção infravermelho deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração. A absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho por parte de uma molécula provoca uma alteração no seu momento dipolar. Um espectro de FTIR é obtido quando se incide radiação em uma amostra, determinando a quantidade de radiação que é absorvida por ela. A intensidade das bandas no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração na molécula (ANDERSON, 2005).

Nos espectros FTIR, as intensidades das bandas tanto podem ser apresentadas em termos de absorbância (A, u.a.) quanto de transmitância (T, %). Já a posição das bandas pode ser encontrada em termos de comprimento de onda (λ , μm), porém, é mais comum serem expressas em números de onda (cm^{-1}), que é proporcional à energia de vibração da molécula. Geralmente, os espectros são adquiridos no intervalo entre os 4000 e 400 cm^{-1} do espectro eletromagnético (ANDERSON, 2005).

Para a análise do grafeno foi colocado a amostra do grafeno no disco do acessório de DRIFT (Refletância Difusa), utilizado para análises de amostras solidas. Na figura 13 equipamento Nicolet™ ISTM 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific utilizado nas análises



Figura 13 – Equipamento para a análise FTIR da Thermo Scientific Fonte: Autores

4.3.2 Caracterização por difração de Raio-X

É uma técnica amplamente utilizada para determinar as estruturas cristalinas dos materiais em amostras poli ou monocristais. No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado no feixe de raios-X monocromático (filtrado). Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Eventualmente, alguns cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos irão emitir novamente o feixe incidente na forma semelhante a uma reflexão. Esse método ainda é o mais utilizado e fornece informações estruturais, tais como, parâmetro de rede e determinação de fase sobre o material que está sendo investigado. (CALLISTER, 2007) Para a análise do Raio X, foi utilizado o difratômetro convencional, modelo UltimaIV- Rigaku, usando radiação $\lambda\text{CuK}\alpha$ e monocromador e fendas fixas. Segue na figura 14 o equipamento utilizado.



Figura 14 – Equipamento para a análise dos Raios X (UNB -Faculdade Geologia). Fonte: Autores.

4.3.3 Medidas de espectroscopia eletrônica UV-Vis

A espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-VIS) consiste na emissão de ondas no comprimento visível e ultravioleta na amostra, o comprimento de onda varia entre 200 e 650 nm. Possui a finalidade de verificar a presença de ligações químicas, são determinadas por radiação eletromagnética, permitindo a visualização da presença de grupos funcionais no material (ARAÚJO, 2015). Será utilizado também para a determinação da energia gap do material. O espectrômetro utilizado foi o Thermo

Scientific Evolution 220 e acessório de Refletância Difusa disponibilizado pelo Laboratório N-Tec na UnB-FGA, tal como mostrado na figura 15.



Figura 15 – Equipamento para fazer os raios UV-VIS da Thermo Scientific Fonte: Autores.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser definida como uma técnica analítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa de um material em função da temperatura programada de teste. O equipamento é constituído por uma termobalança que realiza a pesagem contínua da amostra em função do aumento da temperatura. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo da decomposição térmica de substâncias químicas inorgânicas e orgânicas. (MEDEIROS, 2020).

O equipamento utilizado foi o SDT Q600-TA Instruments, para a análises a amostra foi pesada em cadinho de platina e aquecida ao longo do intervalo de temperatura de 40 a 1000 °C, empregando uma razão de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizado uma atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 25 mL/min. Como mostrado na figura 16



Figura 16 – Equipamento SDT Q600-TA para a análise Raio X Fonte: Autores

4.4 Produção de nanosensores

Foram desenvolvidos nanosensores de Grafeno e Al_2O_3 com 2,5% $KMnO_4$ para detecção do Etileno, a partir de soluções de concentração de 1 mg/ml em álcool isopropílico (SPRICIGO, 2015).

Os testes de caracterização elétrica, foram realizados em um nanosensor monitorando o gráfico da resistência em função do tempo, e aplicando uma variação de corrente ao longo do tempo (SPRICIGO, 2015).

Para o preparo do sensor, foi utilizada uma placa de circuito impresso (PCB), que apresenta quatro pares de trilhas, com terminais interdigitados, e dimensões de 25mm x 25mm x 2mm; tal como mostrada na figura 17. Com o auxílio do microscópio foi verificada a integridade física das trilhas de cobre feitas na placa. Placas rejeitadas possuíam trilha porosas, descontínuas ou muito grossas, fora do padrão de referência (SPRICIGO, 2015). Para retirar eventuais traços de oxidação nas trilhas utilizou-se uma palha de aço e para retirar a sujeira e gordura a placa foi limpa com álcool isopropílico.

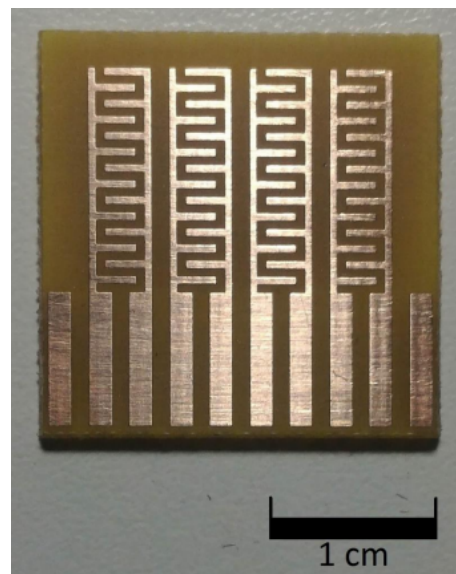


Figura 17 – Placa com terminais interdigitados para deposição do material sensor. Fonte: Autores

Estas Nanopartículas de Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$ e de grafeno foram dispersadas em isopropanol (1mg/ml) em béqueres separados. Ver Figura 18 e Figura 19

Utilizando um pincel, esta dispersão foi aplicada nas trilhas das pontas para evitar contaminação nas trilhas adjacentes. Ver figura 20

O nanosensor foi colocado em uma chapa de aquecimento 100°C durante 5 minutos para evaporar o álcool isopropílico (ponto de ebulição é 82,5°C).

Logo o nanosensor foi inserido dentro da câmara de ensaio composta por dois



Figura 18 – Nanopartículas de Óxido de Alumínio com 2,5% de $KMnO_4$ (Al_2O_3 - $KMnO_4$ 2,5%). Fonte: Autores

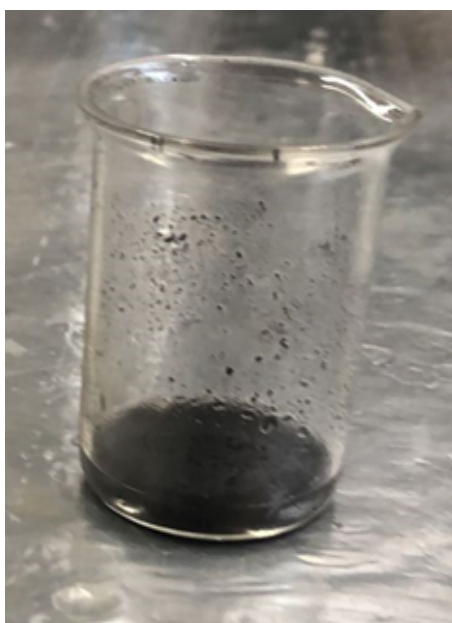


Figura 19 – Nanopartículas de grafeno. Fonte: Autores

orifícios para entrada e saída dos gases, tal como mostrada na Figura 21.

Interligação da câmara de ensaio com o equipamento B1500A - Semiconductor Device Analyzer da Agilent, para os estudos de caracterização elétrica. Ver Figura 22.

Na bancada de caracterização elétrica utilizou-se o gás de nitrogênio para a limpeza do sistema.

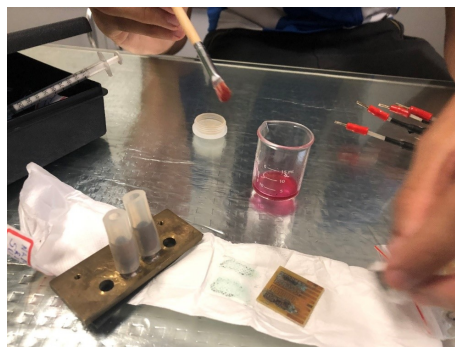


Figura 20 – Deposição das nanoparticulas Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$ dispersas em isopropanol. Fonte: Autores



Figura 21 – Suporte para colocar o Nanosensor. Fonte: Autores

4.4.1 Produção do gás Etileno

Para produzir o gás Etileno, utilizou-se uma banana dentro de uma garrafa vedada, ver Figura 23, dentro dela foi inserida sílica em gel empacotada em papel de filtro, afim de evitar umidade, ver Figura 24.

Depois de deixar a garrafa vedada por 1 a 2 dias corridos, e na hora que for fazer a análise do etileno retira-se o gás com uma seringa injetável (Figura 25).



Figura 22 – Equipamento de caracterização elétrica B1500A- Semiconductor Device Analyzer da Agilent. Fonte:Autores



Figura 23 – Banana dentro uma garrafa com obtenção do gás Etileno Fonte: Autores



Figura 24 – Sílica gel para evitar umidade. Fonte: Autores



Figura 25 – Seringa utilizada no experimento Fonte: Autores

5 Resultados

5.1 Caracterização Estrutural

5.1.0.1 Espectroscopia FTIR

A Figura 26 apresenta o espectro FTIR do grafeno. Observa-se uma banda ampla em 3000 cm^{-1} e outra em aproximadamente 1400 cm^{-1} que corresponde a vibração de estiramento e flexão do grupo hidroxila (O-H) da água. A presença de bandas em $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações entre átomos de carbono e hidrogênio em grupos C-H com hibridização sp^3 . A banda na região de 1735 cm^{-1} corresponde a banda de vibração de estiramento do C=O. A banda em 1611 cm^{-1} devido ao alongamento da instauração do grupo C=C. A banda em aproximadamente em 1230 cm^{-1} caracteriza os modos de flexão em grupamentos C-O-C do grupo epóxi. Uma banda um pouco acima de 1037 cm^{-1} caracteriza C-C, e uma banda logo abaixo de $868,34\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a uma ligação do tipo C-O. Essas bandas indicam que ocorreu a oxidação do grafeno com a devida introdução dos grupos funcionais.

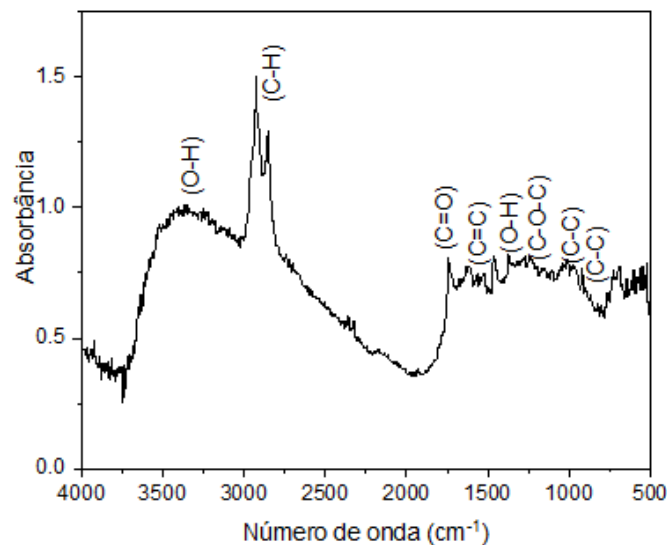


Figura 26 – Espectro FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier) do grafeno.
Fonte: Autores

5.1.1 Caracterização por difração de Raio-X

Os testes de DRX realizados em amostras de grafeno, apresentam um pico bem definido em 26° que corresponde ao plano (002), e um pico em 55° que corresponde ao

plano (004) devido a redução do óxido de grafeno formando um óxido de grafeno reduzido (grafeno). A grande largura de pico pode ser justificada por empilhamento irregular do grafeno e falta de organização, após a redução de óxido de grafeno, já que o plano 002 diz sobre a distância dos hexágonos.

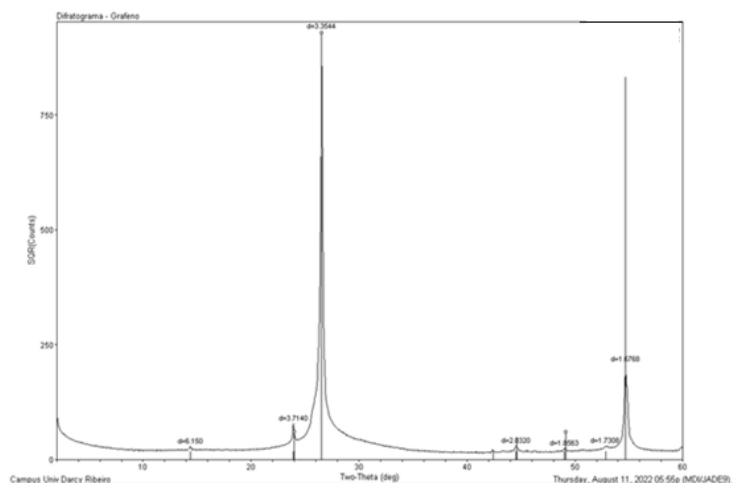


Figura 27 – Difratograma do grafeno. Fonte: Autores

5.1.2 Caracterização de espectroscopia eletrônica UV-Vis

No espectro UV-Vis da figura 28 observa-se uma banda com máximo de absorção, $\lambda_{\text{máx}}$ próximo de 270 nm (circulado em azul), atribuído a transições π - π de ligações C=C nos anéis aromáticos de grafeno, associado com um sinal significativo de absorbância no intervalo de 300 a 800 nm, um indicativo da predominância de estruturas de grafeno em todas as amostras esfoliadas. A ausência de uma banda de absorção em torno de 230 nm (circulado em vermelho), característica do óxido de grafeno, confirma a predominância de estruturas de grafeno nas amostras esfoliadas (LI, 2008) (FERNÁNDEZ-MERINO, 2010).

5.1.2.1 Caracterização de análise termogravimétrica (TGA)

A curva TGA do grafeno mostrada na Figura 5-8 apresenta 3 regiões características de perda de massa: menor que 100°C, 100-400°C e > 400°C. A primeira perda de massa 50 até 200°C é referente à perda de umidade presente nas folhas do grafeno. A segunda perda de massa, que ocorre entre 200 e 400°C, está associada à perda de moléculas que envolvem funções oxigenadas de natureza química diferentes e ligadas ao plano ou bordas do grafeno, isto é C=O, C-O-C, -OH. (DEHGHANZAD, 2016). A terceira etapa observou-se uma perda de massa significativa na faixa de 650 a 850°C, esta perda de massa é referente à oxidação e queima da matriz carbônica nesta. Os valores das perdas de massas e a temperatura de máxima degradação na terceira perda de massa do grafeno e mostrada na Tabela 3

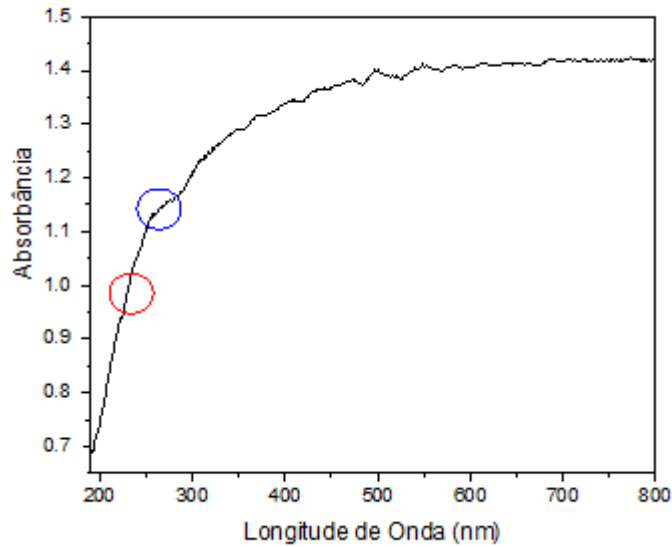


Figura 28 – Gráfico UV VIS (Ultravioleta visível) grafeno. Fonte: Autores

Tabela 3 – Tabela de perdas de massa para diferentes faixas de temperatura

Perda de massa (%) / Temperatura (°C)	1ª perda (%)	2ª perda (%)	Tmax (°C)	3ª perda (%)	Resíduo (%)
Grafeno	$0,8 \pm 0,2$	$2 \pm 0,5$	$650 \pm 20,0$	$95,3 \pm 3,5$	$0,5 \pm 0,25$

5.2 Caracterização Elétrica

5.2.1 Nanosensor de Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$

Para a caracterização elétrica do sensor de Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$, foi realizado o seguinte protocolo: utilizando uma seringa de 10ml, no tempo de 50 segundos foi injetado nitrogênio (N_2) dentro da câmara, em continuação, após 25s injetou-se a amostra de gás etileno (C_2H_2), e após 50 segundos o fluxo de nitrogênio foi religado e assim por seguinte.

Observou-se que no gráfico a resposta do sensor Al_2O_3 - 2,5% $KMnO_4$, que, a resistência diminuiu de 180 $K\Omega$ para 125 $K\Omega$. Na seguinte injeção do gás Etileno no tempo de 155s, a resistência cai novamente de 115 $K\Omega$ para 50 $K\Omega$.

5.2.2 Nanosensor de grafeno

Observa-se, no gráfico da figura 31, que a curva de condutância apresenta uma característica linear na faixa de tensão apresentada.

Na figura 32 observou-se a resposta do nanosensor de grafeno na detecção do etileno, o gás nitrogênio, usado para limpeza, teve um resposta na resistência no tempo 20s, e depois de 20s foi injetado o gás Etileno, no qual a resistência aumentou consideravelmente na escala de 60 $M\Omega$ para 150 $M\Omega$, depois, houve uma queda de resistência, e no tempo de

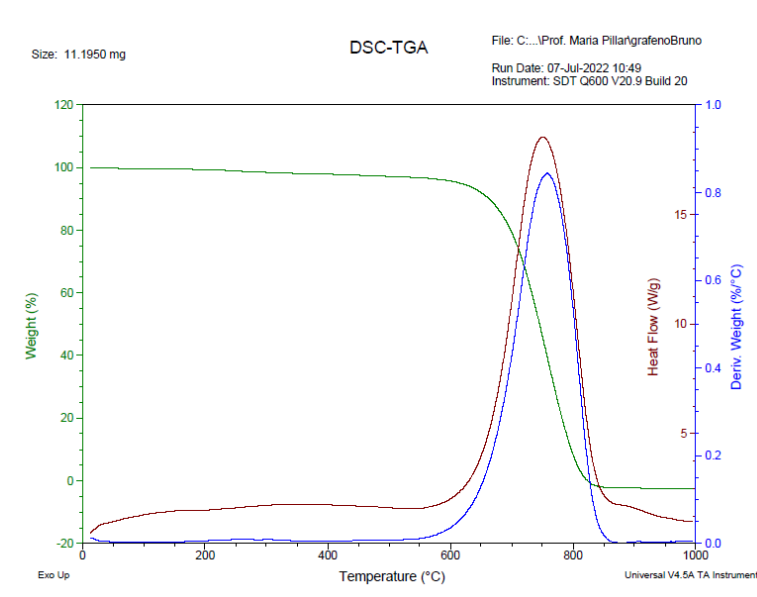
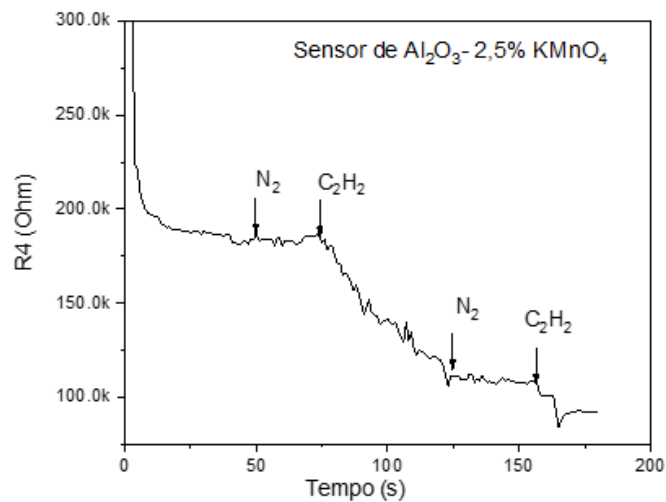


Figura 29 – Gráfico TGA do grafeno Fonte: Autores

Figura 30 – Detecção do Etileno no nanosensor de $Al_2O_3-2,5\% KMnO_4$. Fonte: Autores

80s teve outra injeção de gás Etileno e a resistência aumentou de 30 M Ω para 60 M Ω e depois decaiu para zero.

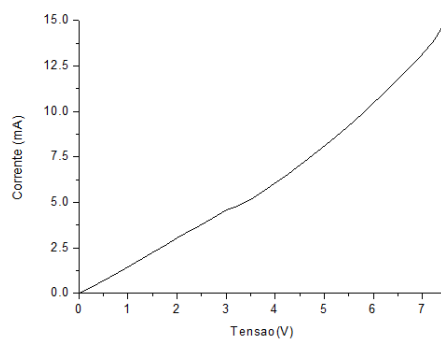


Figura 31 – Curva condutância para o grafeno. Fonte: Autores

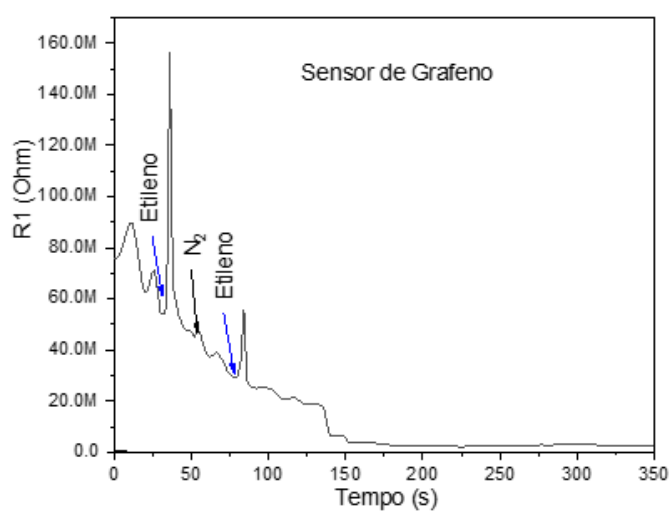


Figura 32 – Gráfico do sensor de grafeno. Fonte: Autores

6 Conclusão

A análises estruturais do grafeno desenvolvido no laboratório, apresentam resultados próximos aos citados nas referências.

A análise FTIR, as bandas referentes as ligações O-H, devido à presença da água, e C-C, característica do grafeno, indicam que ocorreu a oxidação do grafeno com a devida introdução dos grupos funcionais característicos. No espectro UV-VIS, apresenta banda em 270nm referente ao Grafeno e ausência de banda em 230nm, referente ao óxido de grafeno.

No difratograma Raio X, se pode confirmar que após do processo de redução, com a utilização da radiação ultravioleta que o óxido de grafeno, foi reduzido à grafeno, observando-se um pico bastante intenso que corresponde ao plano (002), e um pico menos intenso que corresponde ao plano (004) da estrutura do grafeno.

Na análise TGA, se pode confirmar, após o processo de aquecimento, houve uma perda de massa significativa na faixa de 650 a 850°C, esta perda de massa está associada a queima da matriz carbônica. Observou-se pequenas perdas nas faixas de 50-200 °C e 200- 400 °C essas perdas estão associadas às moléculas de água e funções oxigenadas de natureza química diferentes e ligadas ao plano ou bordas do grafeno, isto é C=O, C-O-C, -OH.

As caracterizações elétricas do nanosensor de óxido de alumínio com 2,5% de KMNO4 durante a detecção do gás etileno, mostra uma variação negativa da resistência na escala de $K\Omega$, esta resposta é típica de um semicondutor tipo n. Já o nanosensor de grafeno demonstra uma variação positiva da resistência na escala de $M\Omega$,verificou-se que o grafeno é um bom condutor. Com tudo, houve pouca reprodutibilidade nas respostas, e estes testes serão continuados nos trabalhos futuros

Referências

- ABDI. *Cartilha sobre Nanotecnologia*. Campinas, Brasil, 2010. 60 p. Citado na página 25.
- ANDERSON, M. S. Fourier transform infrared spectroscopy for mars science. In: *Review Of Scientific Instruments*. [S.l.: s.n.], 2005. v. 76, p. 1–9. Citado na página 35.
- ARAUJO, L. *Estudo de materiais nanoestruturados para aplicacao como sensores de gases*. 66 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- BAWA, R. Patents and nanomedicine. In: *Nanomedicine*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 2, n. 3, p. 30. Citado na página 21.
- BOULAIZ, H. Int. j. mol. sci. In: *Nanomedicine: application areas and development prospects*. [S.l.: s.n.], 2011. v. 12, n. 5, p. 3303–3321. Citado na página 21.
- CALLISTER, W. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 7. Citado na página 36.
- CAPRIOLI, F. . Q. L. *Ethylene detection methods in post-harvest technology*. [S.l.: s.n.], 2014. 187–196 p. Citado na página 28.
- DEHGHANZAD, B. M. K. R. A. O. R. A. T. E. A. J. O. *Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods*. [S.l.: s.n.], 2016. Citado na página 44.
- DOMINGUES, S. H. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Parana, Curitiba,Parana, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.
- ERANNA, G. In: *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. [S.l.: s.n.], 2012. Citado na página 19.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. Ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. [S.l.: s.n.], 2010. v. 114, n. 5, p. 6426–6432. Citado na página 44.
- GEIM A. K.; NOSELOV, S. The rise od graphene,nature materials. In: *Nature Materials*. [S.l.: s.n.], 2017. v. 6, p. 183–191. Citado na página 24.
- GOMES, O. L. R. S. L. F. C. D. V. *Preparação do óxido de grafeno para preparacao de eletrodos*. [S.l.: s.n.], 2015. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 25 e 30.
- GOMES, R. C. e. a. Aplicacoes da nanotecnologia na indústria de alimentos. uma revisão. In: *Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal*. [S.l.: s.n.], 2015. v. 9, n. 1, p. 8. Citado na página 22.
- HUMMERS, W. S. O. Preparation of graphitic oxide. In: *Journal of the American Chemical Society*. [S.l.: s.n.], 1958. v. 80, n. 6. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.
- JESÚS E. C.; LI, J. . C. C. R. C.-D. *INTECH BOOKS*. 2014. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books>>. Citado na página 19.

- JIMÉNEZ-CADENA G.; RIU, J. R. F. X. *Gas Sensors Based on Nanostructured Materials*. [S.l.: s.n.], 2007. Citado na página 19.
- LI, D. e. a. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. In: *Nature Nanotechnology*. [S.l.: s.n.], 2008. v. 3, p. 101. Citado na página 44.
- MACEDO, N. G. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Riberão Preto, Riberão Preto, São Paulo, 2011. Citado na página 30.
- MALISKA, A. 98 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2007. Citado na página 22.
- MEDEIROS, F. D. S. 128 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2020. Citado na página 37.
- RAVEN P.; EVERT, R. F. . E. *Fisiologia Vegetal*. [S.l.: s.n.], 2015. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- SPRICIGO, P. C. 123 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 38.
- TAIZ, L. . Z. *Fisiologia Vegetal*. [S.l.: s.n.], 2013. Citado na página 26.
- THOMPSON, D. Michael faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern. In: *Gold Bulletin*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 40, p. 267–269. Citado na página 21.