

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ELITON RICARDO CARDOSO

**NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS COM ÓXIDO DE FERRO
APLICADOS A SENSORES DE GÁS**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2018

ELITON RICARDO CARDOSO

**NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS COM ÓXIDO DE FERRO
APLICADOS A SENSORES DE GÁS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Co-orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

LONDRINA

2018

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

C268n Cardoso, Eliton Ricardo

Nanotubos de carbono decorados com óxido de ferro aplicados a sensores de gás / Eliton Ricardo Cardoso. - Londrina : [s.n.], 2018.
97 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

Coorientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
Londrina, 2018.

Bibliografia: f. 90-97.

1. Detectores. 2. Hidrogênio. 3. Nanotubos. 4. Compostos de ferro.
I. Cava, Carlos Eduardo, orient. II. La Porta, Felipe de Almeida, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911



TERMO DE APROVAÇÃO

NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS COM ÓXIDO DE FERRO APLICADOS A SENSORES DE GÁS

por

ELITON RICARDO CARDOSO

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 12 de novembro de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Câmpus Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O mestrando foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação **Aprovada**. O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava - Orientador
(UTFPR – Londrina)

Prof. Dr. Johnny Paulo Monteiro - Membro Titular
(UTFPR – Apucarana)

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis - Membro Titular
(UFPA)

Prof. Dr. Renato Marcio Ribeiro Viana
Coordenador Adjunto do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais

**“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de
Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais”**

*Dedico este trabalho aos meus pais, Jose Vanderlei
Cardoso e Teresinha Batista de Oliveira Cardoso*

...

AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho não seria possível sem o apoio e participação de várias pessoas e instituições que contribuíram de diversas maneiras para conclusão deste trabalho, desta forma agradeço:

Inicialmente a Deus por me capacitar e propiciar as oportunidades do trabalho e estudo em conjunto com minha família.

A minha família, minha mãe Teresinha, meu pai Jose Vanderlei que sempre me apoiaram nos estudos e nos momentos mais importantes. As minhas irmãs Luciana, Letícia e meu irmão Matheus e meus sobrinhos, formando uma bela família.

A todos os companheiros que estiveram presentes nesta etapa da vida. Em especial ao André, Alonso, Erica, Eduardo, Gabriela, Natalia, Rafael, Hustin e Wesley, que me ajudaram em alguns momentos destes anos de estudo.

Em especial ao Marcelo Eising por fabricar os eletrodos interdigitados e me ensinar a elucidar os primeiros passos nas medições no dispositivo sensor de gás. Ao professor Sidney Alves por fornecer os eletrodos e participar durante a pesquisa. Ao corpo técnico da UTFPR, em especial ao Filipe de Carvalho por ter me auxiliado na fase de caracterização por FTIR, e ao Marcos Roberto e Talita Kato pelos difratogramas de DRX. À UFPR, especialmente a Camila Inagaki e professor Aldo Zarbim do Grupo de Química de Materiais (GQM) pelas imagens de MEV. Ao Corpo técnico da UEM, em especial ao Paulo Ricardo e professor Edvani Curti por fornecer as imagens de MEV.

À empresa UNOPAR por me auxiliar no desenvolvimento das atividades profissionais e pessoais. À UTFPR, CNPQ, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Aos professores; Marcio Florian, Johny Paulo, pelo apoio e colaboração na etapa de qualificação desta pesquisa. E aos professores Marcos Allan, Johny Paulo com seu tempo dedicado ao participar da banca de defesa. Contribuindo de forma ao meu aprendizado e melhoria deste trabalho.

Especialmente ao professor Felipe de Almeida, sendo co-orientador deste trabalho e ao professor Carlos Eduardo Cava, como meu orientador durante estes anos de capacitação e aprimoramento nos caminhos da ciência, me ajudando a superar os desafios da pesquisa.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas.
Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura
para achar as que estão certas.”

Carl Sagan

RESUMO

CARDOSO, Eliton Ricardo. Compósito óxido de ferro e nanotubos de carbono aplicados a sensores de gás. 2018. 97 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

O estudo de sensores do gás hidrogênio (H_2) surge da necessidade de monitorar-se tal gás de ampla utilização nas indústrias e processos de monitoramento ambiental. Assim, sensores de H_2 são necessários pois este gás tem baixo peso molecular, pode causar explosões por ser inodoro, incolor e insípido. Deste modo, neste trabalho é apresentado um estudo sobre dispositivos baseados em sensores de gás fabricados a partir de nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados com óxido de ferro e também CNTs modificados via tratamento térmico e ataque químico. Assim, foi desenvolvido um sistema de caracterização de sensores de gás, com o objetivo de estudar o processo de adsorção e morfologia destes materiais, sendo o CNT, CNT tratado termicamente e quimicamente, o óxido de ferro e materiais funcionalizados, isto é, CNT decorado com óxido de ferro nas seguintes proporções, 4000:1, 2000:1 e 1000:1 respectivamente. Para a caracterização estrutural e morfológica, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Infravermelho e Perfilometria dos materiais utilizados na camada ativa do sensor. Todos os materiais foram depositados sobre eletrodos interdigitados utilizando a técnica de *spray* e as propriedades elétricas foram analisadas na presença do gás estudado. O material que apresentou a maior resposta ao gás ($R = 115,0\%$), foi a amostra na menor proporção de ferro 4000:1 CNT/ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. O menor tempo de resposta médio, foi observado no CNT tratado quimicamente (52,3 segundos) e o menor tempo de recuperação médio (145,6 segundos) na amostra com proporção intermediária 2000:1 CNT/ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Dessa forma verificou-se que a amostra que exibiu o melhor desempenho foi aquela com menor proporção de óxido de ferro, sendo a melhor composição da mistura CNT/óxido de ferro para o monitoramento do H_2 em meio ao ar. A temperatura de avaliação das medidas de resposta do sensor foi a $160^\circ C$.

Palavras-chave: Sensor de gás; Nanotecnologia; Nanotubos de Carbono; Óxido de ferro.

ABSTRACT

CARDOSO, Eliton Ricardo. Composite iron oxide and carbon nanotubes applied to gas sensors. 2018. 97 f. Dissertation - Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2018.

The study of hydrogen gas sensors (H_2) arises from the need to monitor such gas of wide use in the industries and processes of environmental monitoring. Thus, H_2 sensors are required because this gas has a low molecular weight, can cause explosions because it is odorless, colorless and tasteless. Thus, in this work, a study is presented on devices based on gas sensors made from carbon nanotubes (CNT) functionalized with iron oxide and also CNTs modified by thermal treatment and chemical attack. Thus, a gas sensor characterization system was developed with the objective of studying the adsorption process and morphology of these materials, the CNT, CNT being chemically and thermally treated, iron oxide and functionalized materials, that is, CNT decorated with iron oxide in the following proportions, 4000:1, 2000:1 and 1000:1 respectively. For the structural and morphological characterization, analyzes were performed by Scanning Electron Microscopy, Infrared Spectroscopy and Profilometry of the materials used in the active layer of the sensor. All materials were deposited on interdigitated electrodes using the spray technique and the electrical properties were analyzed in the presence of the studied gas. The material that presented the highest gas response ($R = 115.0\%$) was the sample with the lowest iron 4000:1 CNT / $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ratio. The lowest mean response time was observed in the chemically treated CNT (52.3 seconds) and the lowest average recovery time (145.6 seconds) in the 2000:1 CNT / $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ intermediate sample. In this way, it was verified that the sample that exhibited the best performance was the one with the lowest proportion of iron oxide, and the best composition of the CNT / iron oxide mixture was used for the monitoring of H_2 in the medium. The temperature of evaluation of the measurements of the response of the sensor was at $160^\circ C$.

Keywords: Gas sensors; Nanotechnology; Carbon nanotubes; Iron oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Grafeno (estrutura 2:D), forma a base para outras configurações do carbono. (b) fulerenos (estrutura 0:D) buckyballs. (c) Nanotubos de Carbono 1:D. (d) diamantes 3:D. Adaptada de [25].	23
Figura 2 – Representação das estruturas de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples. (b) nanotubo de carbono de parede múltipla	25
Figura 3 – (a) SWCNT <i>Armchair</i> ; (b) SWCNT <i>Zigzag</i> ; (c) SWCNT <i>Quiral</i>	25
Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de cerca de 20 MWCNTs com aproximadamente o mesmo diâmetro [53].	26
Figura 5 – Exemplos de vários tipos de funcionalização para SWCNT: (a) funcionalização não covalente com polímeros; (b) funcionalização não covalente com moléculas; (c) SWCNT contendo fulerenos; (d) funcionalização lateral, (e) funcionalização por meio de defeitos. Adaptada de [61].	28
Figura 6 – Celula unitária hexagonal da hematita. As esferas azuis representam os átomos de Ferro e as esferas vermelhas representam os átomos de Oxigênio [78].	31
Figura 7 – Fluxograma do funcionamento de um transdutor elétrico (sensor). Adaptada de [110].	33
Figura 8 – Relação do potencial <i>versus</i> a distância (r) que a molécula se encontra da superfície: (a) fisissorção, onde (R) e (A) representam as regiões de repulsão e atração respectivamente; (b) quimissorção [116].	41
Figura 9 – Representação para relação entre a diferença de energia para a banda de valência e a condução <i>versus</i> a distância da superfície do sólido: (a) relação da região de depleção gerada pela presença de um gás G aceitador de elétrons adsorvidos em um semiconductor tipo-n; (b) relação da região de acumulação gerada pela presença de um gás G doador de elétrons na superfície de um semiconductor tipo-n; (c) relação da camada de inversão provocada pelo excesso de cargas acumuladas de sinal oposto na superfície do semiconductor [125].	44
Figura 10 – (a) Representação esquemática da síntese da solução (A). (b) Amostra de CNT obtida comercialmente. (c) CNT dispersado em tolueno ou solução (A).	51
Figura 11 – Representação esquemática da síntese da solução (B). Síntese do óxido de ferro a partir do nitrato de ferro III. (b) Nitrato de ferro III. (c) Solução nitrato de ferro III disperso em tolueno.	52

Figura 12 – Representação esquemática da síntese do óxido de ferro a partir do nitrato de ferro III. (a) dispersão do nitrato de ferro III em tolueno. (b) Nitrato de ferro III. (c) Nitrato de ferro III disperso em tolueno . (d) Óxido de ferro em pó.....	53
Figura 13 – Equipamento metalizador de amostras, marca <i>Balt-tec</i> , modelo <i>SCD 050 Spritter Coater</i>	54
Figura 14 – Imagem Microscopio Eletrônico de Varredura (MEV), marca <i>FEI Company</i> , modelo <i>Quanta 250</i> , UEM.....	54
Figura 15 – Microscopio Eletrônico de Varredura (MEV), marca <i>TESCAN</i> [®] (modelo <i>VEGA3 LMU</i>) - UFPR.....	55
Figura 16 – Equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
Figura 17 – Perfilômetro de contato marca <i>Bruker</i> [®] , modelo <i>DektakXT Stylus</i>	56
Figura 18 – Representação esquemática das sínteses realizadas.....	56
Figura 19 – (a) Representação esquemática da síntese da amostra Alfa, Beta e Gama. (b) Reagente (A). (c) Reagente (B). (d) amostra Alfa.....	58
Figura 20 - Lavadora ultrassônica digital, marca <i>Sanders</i> [®] , modelo <i>SoniClean 2PS</i>	58
Figura 21 – Reator de síntese soltermal Autoclave. (a) recipiente em inox. (b) recipiente interno em teflon.....	59
Figura 22 – Forno programável eletronicamente	59
Figura 23 – Centrífuga <i>Thermo Scientific</i> [®] (modelo <i>Heraeus Megafuge 16R</i>).	59
Figura 24 – Representação esquemática do processo de produção dos IDs, a imagem final representa o eletrodo pronto. Adaptada de [65].	61
Figura 25 – Eletrodo Interdigitado (ID) de cromo e o ouro.	62
Figura 26 – Representação esquemática de deposição do filmes. (a) ID sem deposição. (b) caneta aerógrafo. (c) ID depositado.	63
Figura 27 – Sonda do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados	64
Figura 28 – Multímetro de bancada Marca <i>Tektronix</i> [®] , modelo <i>DMM 4020 5-1/2</i>	64
Figura 29 – Fonte de energia marca <i>Keithley</i> [®] , modelo <i>2231A-30-3, TRIPLE CHANNEL DC POWER SUPPLY</i>	65
Figura 30 – Representação esquemática do sistema de caracterização de sensores.....	66
Figura 31 – Imagem sistema de caracterização de gases (A) filtro coalescente, (B) Multímetro de bancada, (C) Fonte de energia, (D) Fluxômetro ar, (E) Fluxômetro do gás. (F) Tubo 8mm,	

(H) Válvulas de controle, (I) Conexão T em bronze, (G) Sonda, (J) Comunicação sonda ao software	66
Figura 32 – Imagens dos IDs com as respectivas deposições das amostras: (a) CNT, (b) Alfa, (c) Beta e (d) Gama	68
Figura 33 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). (a) filme de CNT depositado somente sob substrato de vidro com magnificação de 20000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes.....	69
Figura 34 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Alfa, funcionalização 4000/1, com magnificação de 15000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Alfa.....	69
Figura 35 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Beta, funcionalização 2000/1, com magnificação de 20000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Beta	70
Figura 36 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Gama, funcionalização 1000/1, com magnificação de 15000 vezes. (b) imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Gama	70
Figura 37 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Fe ₂ O ₃ , com magnificação de 10000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Fe ₂ O ₃	71
Figura 38 – Espectro FTIR das amostras de CNT, CNT-TQ e CNT-TT.....	73
Figura 39 – Espectro FTIR amostras Gama, Beta, Alfa e CNT	73
Figura 40 – Espectro FTIR amostras Alfa, Beta, Gamae e α -Fe ₂ O ₃	74
Figura 41 – Curva de Reposta amostra CNT, operando a 160°C.....	77
Figura 42 – Curva Resposta amostra Alfa, operando a 160°C.....	78
Figura 43 – Curva Resposta amostra Beta, operando a 160°C.....	79
Figura 44 – Curva Resposta amostra Gama, operando a 160°C.....	80
Figura 45 – Curvas Respostas para as amostras CNT, Alfa, Beta e Gama, operando a 160°C.	81
Figura 46 – Curva Resposta comparação amostra CNT e CNT-TQ, operando a 160°C.	82
Figura 47 – Curva Resistência (Ω) amostra Alfa, variando a concentração do gás H ₂ , operando a 160°C.....	84
Figura 48 – Dinâmica da adsorção do gás H ₂ , moléculas do H ₂ sendo adsorvidas na superfície do CNT.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo síntese iniciais.....	57
Tabela 2 – Resumo sínteses secundárias	57
Tabela 3 – Medidas rugosidade média, rugosidade quadrática e espessura média dos filmes. 75	
Tabela 4 – Medidas de Porosidade, Rugosidade, Espessura e Respostas	75
Tabela 5 – Resumo Respostas (R), Tempo de resposta médio e Tempo de recuperação médio.	83
Tabela 6 – Resumo Respostas (R) para o gás H ₂ variando a concentração.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

0:D	Dimensão zero
1:D	Unidimensional
2:D	Bidimensional
3:D	Tridimensional
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CNT-TQ	CNT Tratado Quimicamente
CNT-TT	CNT Tratado Termicamente
SWCNT	<i>Single - Wall Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Parede Única)
MWCNT	<i>Multi - Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
N_R	Máximo divisor comum dos termos $(2m + n)$ e $(2n + m)$.
B_v	Banda de valência
B_c	Banda de condução
E_F	Nível de Fermi
ID	Eletrodo Interdigitado
K_b	Constante de Boltzmann
C	Constante de dispersão
C	Concentração da solução
CAD	<i>Carbon Arc Discharge</i> (Descarga de Arco de Carbono)
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição por Vapor Químico)
r	Distância intermolecular
PLV	<i>Pulsed Laser Vaporization</i> (Vaporização por Pulso de Laser)
PVG	<i>Porous Vycor Glass</i> (Vidro Poroso Vycor)
pH	Potencial Hidrogeniônico
H_2	Hidrogênio
N	Nitrogênio
AFM	Antiferromagnética
FM	Ferromagnética
DINE	Grupo de Dispositivos Nanoestruturados
UEM	Universidade Estadual de Maringá

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UFPR	Universidade Federal do Paraná
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
H ₂ O	Fórmula molecular água
CO ₂	Fórmula molecular monóxido de carbono
C ₆ H ₅ CH ₃	Fórmula molecular do tolueno
Fe ₂ O ₃	Fórmula molecular óxido de ferro
Fe(NO ₃) ₃ H ₂ O	Fórmula molecular nitrato de ferro III
SnO ₂	Fórmula molecular do dióxido de estanho
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
Au	Ouro
Cr	Cromo
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
TPU	Tubos em Poliuretano
<i>R</i>	Resposta em percentual
<i>Res.</i>	O maior valor da resistência elétrica registrada em fluxo de gás base mais gás H ₂
<i>R0</i>	O menor valor da resistência elétrica registrada em fluxo de gás base
W	Unidade de potência = Watts
V	Unidade elétrica de diferença de potencial = Volts
I	Intensidade de corrente elétrica
Ohms	Unidade de medida da resistência elétrica
α	Alfa
q	Carga elétrica do elétron
<i>q</i>	Quantidade material adsorvido
<i>K</i>	Constante de Langmuir
K	Temperatura expressa em Kelvin
<i>k_f</i>	Taxa de resposta
<i>k_r</i>	Taxa de reversibilidade
<i>C_{circunferência}</i>	Comprimento total da circunferência com raio definido pelo transdutor
<i>C_{transdutor}</i>	Comprimento da circunferência relativo ao tamanho da abertura ativa
eV	Unidade de medida de energia Elétron-volt

θ	Recobrimento relativo
φ	Potencial escalar
φ_A	Potenciais atrativos
φ_R	Potenciais repulsivos
μ	Mobilidade de carga elétrica
m	Unidade de medida = metros
nm	Unidade de medida = nanômetros
μm	Unidade de medida = micrômetros
Å	Unidade de medida = angstrom
min	Unidade de tempo = minutos
L	Unidade volume = litros
mA	Unidade de intensidade de corrente elétrica expressa em Miliampère
Hz	Unidade de medida para frequência
ν	Número de ondas
λ	Comprimento de ondas
m_0	Massa do elétron
r_j	Posição do elétron
M_α	Massa do núcleo do átomo
R_α	Posição do núcleo do átomo
T_c	Temperatura crítica
DP	Desvio padrão
E_a	Energia de ativação
E_b	Energia de desorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Nanotecnologia	21
1.2	O elemento carbono	22
1.3	Nanotubos de carbono	24
1.3.1	Técnicas de síntese de CNTs	26
1.4	CNTs Funcionalizados	27
1.5	O óxido de ferro	29
1.6	Sensores de gases	31
1.7	Transdutores	32
1.8	Desafios na construção do sensor	35
1.9	O processo de adsorção	36
1.9.1	Interação eletrônica na interface gás-sólido	41
2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	45
2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	45
2.3	Caracterização Morfológica por Perfilometria	47
3	OBJETIVOS	49
3.1	Objetivo geral	49
3.2	Objetivos específicos	49
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
4.1	Materiais e equipamentos	50
4.1.1	Síntese compósito CNT/óxido de ferro	51
4.1.2	Técnica de funcionalização do CNT	52
4.1.3	Síntese óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	53
4.1.4	Técnicas de Caracterização utilizadas	54
4.2	Metodologia	56
4.3	Eletrodos Interdigitados (IDs)	60
4.3.1	Deposição e Montagem	62
4.4	Fabricação do Dispositivo e Sistema de Caracterização	63
4.5	Respostas para o gás hidrogênio	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	Deposição das amostras nos IDs	68

5.2	Análise da morfologia por MEV	68
5.3	Espectroscopia FTIR.....	71
5.4	Resultados caracterização morfológica	74
5.5	Respostas para o gás hidrogênio.....	76
5.5.1	Respostas para filmes de camada ativa de CNT	76
5.5.2	Respostas para filmes de camada ativa amostra Alfa.....	77
5.5.3	Respostas para filmes de camada ativa amostra Beta.....	78
5.5.4	Respostas para filmes de camada ativa amostra Gama	79
5.5.5	Respostas para filmes de camada ativa amostra óxido de ferro	80
5.5.6	Respostas para os filmes de camada ativa amostra CNT, Alfa, Beta e Gama.....	80
5.5.7	Resposta para filmes de camada ativa CNT-TQ	81
5.5.8	Resposta para filmes de camada ativa CNT-TT.....	82
5.5.9	Resumo Resposta (R) para filmes de camada ativa CNT – CNT-TQ – CNT-TT– óxido de ferro – Alfa – Beta – Gama	82
5.5.10	Respostas para filmes de camada ativa amostra Alfa concentração variável do gás H ₂	83
5.6	Estudo da interação CNT e H ₂	84
5.7	Estudo da interação óxido de ferro - H ₂ - CNT	86
6	CONCLUSÕES	88
7	TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Sensores estão presentes em nosso dia-a-dia e possibilitam detectar desde baixas até altas concentrações de uma espécie química específica, como por exemplo, moléculas gasosas de hidrogênio (H_2). Sensores vem sendo desenvolvidos e aprimorados com o objetivo de torná-los mais eficientes de forma a apresentar maior taxa de resposta e melhor custo benefício, a fim de serem aplicados em diversas áreas.

Os sensores de gás ou sensores químicos são alvo de pesquisas, devido as suas aplicações generalizadas na indústria, monitoramento ambiental, nas áreas da biomedicina e farmacêutica. O H_2 tem grandes aplicações como combustível limpo, pois é obtido a partir de fontes renováveis. Deste modo, pode ser utilizado, como por exemplo, em células combustíveis de hidrogênio em automóveis.

Assim, sensores de gás com alta sensibilidade são necessários para detecção de vazamento de gases explosivos, como o H_2 , ou outros gases patogênicos nas indústrias [1]. Considerando ainda, que o H_2 tem baixo peso molecular, e pode causar explosões quando sua concentração no ar está entre 4% e 75% [2]. Além disso, o hidrogênio é incolor, inodoro e insípido, assim, não pode ser detectado por humanos. Portanto é necessário desenvolver sensores de H_2 para o monitoramento deste gás.

Apesar de várias vantagens em aplicações com o H_2 , há o problema associado ao transporte e armazenagem deste gás. O H_2 é armazenado em reservatórios especiais sob elevada pressão, ou na forma líquida em temperaturas muito baixa e alta pressão. O H_2 pressurizado, ocupa um volume elevado, quando comparado, por exemplo, à gasolina com similar poder energético (volume cerca de 30 vezes maior, a pressão de 100 bar). Este gás condensado, é aproximadamente 10 vezes mais denso, mas, economicamente é inviável mantê-lo em tais condições [3]. Assim, existe a preocupação quanto à segurança no uso do H_2 , considerando este ser um gás extremamente inflamável, neste sentido, tem-se a necessidade do monitoramento de processos envolvendo o gás H_2 .

Neste contexto, o advento de novas tecnologias e a preocupação com o meio ambiente, impulsionam novas pesquisas e estudos relacionados às técnicas no monitoramento de gases que são emitidos por processos industriais, atividades relacionadas à medicina e também por reações da natureza.

O desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais seletivos e sensíveis é de grande importância para as diferentes áreas. Para tanto, se faz necessário a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais ou compósitos que possam ser empregados na fabricação de sensores de alto desempenho. Estes novos materiais devem proporcionar a obtenção de dispositivos de alta sensibilidade, seletividade, custo moderado, respostas rápidas e possibilidade de miniaturização do sistema [4]. Dentre os materiais candidatos a esta função, destacam-se o óxido de ferro que se encontra em grande abundância na natureza [5], e o carbono em uma de suas formas alotrópicas, a exemplo dos nanotubos de carbono ou em inglês *Carbon Nanotubes* (CNTⁱ) [6].

As estruturas de CNTs fornecem ótimas propriedades físicas e químicas. Mecanicamente, os CNTs são considerados as fibras mais resistentes que se tem conhecimento, devido as ligação C-C. Termicamente, os CNTs são capazes de resistir a altas temperaturas, sendo um material estável. Em termos de propriedades elétrica, os CNTs podem se comportar como materiais metálicos e semicondutores, dependendo do diâmetro do tubo e sua quiralidadeⁱⁱ, ou seja, depende da direção na qual a folha do grafite é enrolada para formar o CNT [7]. Os CNTs exibem propriedade anisotrópica, devido as suas estruturas quase unidimensionais, que pode possibilitar o transporte de altas correntes com efeito de aquecimento [8].

Os CNTs se destacam no processo de detecção de gases, devido estes possuírem grande área específica, ou seja, alta relação de área por volume. Tornando este material ideal para o processo de detecção de gases, considerando que tal processo de detecção, ocorre através da adsorção. Estudos recentes, relacionados a sensores de gás H₂, baseados em CNTs, evidenciaram uma sensibilidade (taxa de resposta) na ordem de 17%, quando a concentração do H₂ no ar é igual a 4% [9] e 4% de taxa de resposta, para concentração de 6% de H₂ [10].

Com objetivo de melhorar o desempenho de detecção, tem-se empregado o CNT em conjunto com óxidos metálicos, pois a alta relação entre a superfície-volume e tamanho reduzido, propriedades típicas dos nanomateriais, terminam por melhorar a detecção e o desempenho destes sensores [4–7].

ⁱ CNT: do inglês, carbon nanotubes. Optou-se pela utilização das siglas em inglês uma vez que está utilização está consolidada no meio acadêmico.

ⁱⁱ Quiralidade: o termo em química se refere ao objeto que não pode ser sobreposto a sua imagem especular.

Neste sentido, no mercado há sensores comerciais disponíveis para detecção do gás H_2 , como por exemplo, sensor que pode detectar o gás H_2 na faixa de 100 ppm (partes por milhão) a 10000 ppm. Porém, a pesquisa nesta área se faz necessário, com objetivo de desenvolver sensores mais eficientes.

1.1 Nanotecnologia

A busca por equipamentos que possam executar suas tarefas de forma eficiente e também torná-los cada vez mais compactos é uma constante em nossa sociedade [15]. Neste contexto, a ciência e a nanotecnologia buscam atender e ou superar as crescentes demandas por miniaturização. Diversos materiais podem apresentar uma melhor performance quando sua dimensão é reduzida a escala nanométrica [16]. Assim, nanociência é o estudo e pesquisa de materiais em escala nanométrica. De igual modo, nanotecnologia é o conjunto de métodos capaz de produzir um nanomaterial. Na escala nanométrica, novos fenômenos e propriedades melhoradas são observadas. Estas novas propriedades podem ser obtidas a partir de materiais de tamanho nanométrico em diferentes formatos como por exemplo: nanopartículas; nanofios; nanotubos e nanofilmes cada qual com características próprias [10, 11].

Os nanomateriais estão presentes em vários sistemas e desenvolvem um papel singular em diversos processos naturais. Neste contexto, tem-se a ocorrência de partículas nanométricas minerais, tais como o óxido de ferro, calcário e silicatos. As partículas de óxido de ferro, por exemplo estão presentes nas rochas e desempenham a função de demonstrar a movimentação e constante redistribuição do metal no ambiente [5]. Partículas nanométricas ou nanopartículas exibem grande área superficial e propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas distintas das partículas macroscópicas [19].

Novas pesquisas podem ser feitas com intuito de aprimorar as técnicas de síntese e caracterização de nanomateriais [20] que são encontrados na natureza de forma escassa, como por exemplo: CNT, grafenos e fulerenos. Isso tem possibilitado a utilização destes materiais em uma escala maior [21, 22].

Dentre as aplicações para materiais em escala nanométrica, tem-se principalmente tintas automotivas, materiais bactericidas e de uso médico, dispositivos eletrônicos como células solares e OLEDs (*Organic Light-Emitting Displays*) [17]. Há também estudos nas áreas de dispositivos eletrônicos e computação, transformando os circuitos integrados em nanossistemas transformadores, baseando-se em dispositivos e memórias feitas a partir de CNT [15, 16], bem

como para armazenamento de dado [23, 24]. De forma concisa, a nanotecnologia pode ser entendida como uma ciência incumbida em estudar e desenvolver materiais em escala nanométricas, incluindo a compreensão das interações, propriedades físicas e químicas destas substâncias [25].

Neste aspecto, os nanomateriais são excelentes candidatos para serem utilizados em sensores, como os de gás, que opera em temperatura ambiente [26]. Assim sendo, o elemento carbono é um candidato no estudo dos nanomateriais, aplicados na obtenção desses dispositivos.

1.2 O elemento carbono

O carbono é um material bastante abundante na natureza e sua ocorrência é mais comumente no estado sólido, isto é, em duas formas cristalinas – grafite e diamante – e suas células unitárias se apresentam em tamanho nanométrico [27]. O carbono existe em diferentes formas alotrópicasⁱⁱⁱ, como grafite, diamante, fulerenos/nanotubos. Além disso se apresenta em uma grande variedade de dimensionalidade, indo de 0 a 3:D. Por esses motivos, trata-se de materiais muito atraentes para aplicações em eletroquímica [28]. Assim, os materiais em escala nanométrica sintetizados a partir de carbono mais recorrentes são: *Diamond-Like Carbon* (DLC), *Carbon Black* (CB), fulerenos, nanotubos e grafeno, as quais exibem propriedades que atualmente se destacam nas linhas de pesquisa em nanomateriais [30–32].

Dentre os nanomateriais de carbono, os CNTs tem grande evidência [32]. De modo que os CNTs são sintetizados a partir do grafeno, possuindo uma estrutura configurada em duas dimensões 2:D, sendo uma camada de grafite com espessura de um átomo (diâmetro do átomo de carbono) e constituído de rede hexagonal. Assim como os fulerenos e o grafite que exibem outras configurações dimensionais [33]. Fulerenos, nanotubos e grafeno são formas alotrópicas do carbono que foram descobertas em 1985 [34], 1991 [35] e 2004 [36], respectivamente. Tal como ilustrado na Figura 1.

O elemento carbono é um dos mais encontrados no universo, formando mais de um milhão de compostos. Este propicia a formação de substâncias com o carbono em várias

ⁱⁱⁱ Alotrópicas: é a propriedade que alguns materiais exibem por possuírem a mesma composição química, mas estruturas cristalinas distintas.

configurações estruturais. As formas alotrópicas mais encontradas constituídas de carbono são o grafite e diamante.

As diferentes propriedades físicas e químicas das substâncias de carbono, podem ser explicadas pelo tipo de hibridização exibida entre os átomos da rede. O carbono tem seis elétrons distribuídos nos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$, sendo que dos seis elétrons, quatro estão distribuídos na camada $2s$ e $2p$, possibilitando quatro ligações com seus vizinhos, os orbitais da camada de valência são as mais favoráveis para se estabelecer estas ligações [37].

O carbono tem quatro elétrons em sua camada de valência^{iv}, sendo que os orbitais s e p do carbono podem se hibridizar de várias formas, ou seja, configurando-se em estruturas distintas. A hibridização^v sp^2 é exibida no grafite e grafeno, enquanto que a sp^3 é a configuração do diamante.

Neste cenário, tem-se buscado novos materiais que possam ser utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos em escala nanométrica. Assim sendo, as pesquisas objetivam desenvolver novos materiais que possam ser utilizados como, por exemplo, as estruturas de carbono que se destaca devido ao seu grande potencial do emprego de CNT em dispositivos eletrônicos. Mais precisamente, aplicados a sensores de gás baseados em CNT.

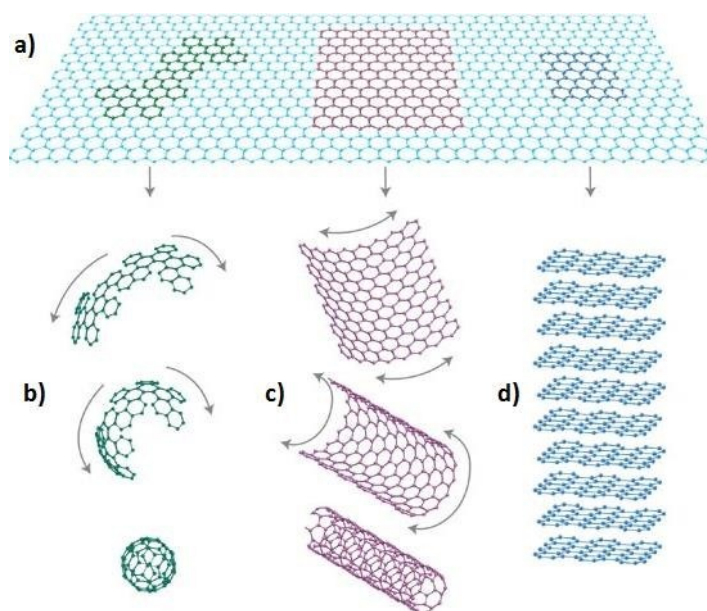


Figura 1 – (a) Grafeno (estrutura 2:D), forma a base para outras configurações do carbono. (b) fullerenos (estrutura 0:D) buckyballs. (c) Nanotubos de Carbono 1:D. (d) diamantes 3:D. Adaptada de [25].

^{iv} Camada de valência: é a última camada a receber elétrons no átomo ou o nível de maior número quântico principal ou secundário na distribuição eletrônica.

^v Hibridização: é uma interpenetração (mistura) de orbitais atômicos.

1.3 Nanotubos de carbono

Os CNTs têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento tecnológico, haja vista que suas propriedades mecânicas e elétricas exibem grande desempenho quando comparado a outros materiais. O precursor dos estudos na área de CNT foi o Sr. Iijima, em 1991 [35], desde então, várias aplicações tem-se estudado para sua utilização. Os CNTs podem ser aplicados onde-se exige boas propriedades de resistência mecânicas e de condutividade elétrica do material [39, 40]. Neste cenário, há várias aplicações no âmbito da tecnologia para os CNTs, como por exemplo: sensor de gases [32–40], diodos emissores de luz (LEDs) [41], *displays* [42, 43], nanofibras e compósitos de alta resistência [52–56], entre outras aplicações.

Os CNTs podem ser divididos em duas classes: os nanotubos de parede única – *Single - Wall Carbon Nanotubes* (SWCNTs)^{vi}, que são constituídos de apenas uma única camada de grafeno enrolada na forma cilíndrica e os que são formados por paredes múltiplas de grafeno – *Multi - Wall Carbon Nanotubes* (MWNTs)^{vii}. A Figura 2 ilustra as duas classificações. Os SWCNTs também podem ser classificados de acordo com sua quiralidade e também a Figura 3 demonstra as subclassificações do SWCNT (a) *Armchair*; (b) *Zigzag* e (c) *Quiral* [56].

Os SWCNTs podem ser classificados em três categorias, quanto à quiralidade, definida pelos índices m e n , sendo:

- 1) *zigzag* se $m = 0$;
- 2) *armchair* quando $|n| = |m|$;
- 3) *Quiral* $|n| \neq |m|$.

De forma que os parâmetros m e n são números inteiros que obedecem à relação $0 \leq m \leq n$ devido a simetria da rede. Assim, a cada par (m, n) existe uma possibilidade distinta para a estrutura de grafite de enrolar, formando nanotubos com diferentes quiralidades.

A qualidade dos CNTs depende das técnicas de obtenção, sendo que os métodos mais comuns de síntese são: descarga em arco voltaico [57], desbaste por laser da alta potência [58] e também deposição por vapor químico [59]. Porém, a descrição detalhada das técnicas pode ser obtida em trabalhos específicos, haja vista, que cada técnica apresenta muitas

^{vi} Single - wall carbon nanotubes: do inglês, nanotubos de parede única.

^{vii} Multi - wall carbon nanotubes: do inglês, nanotubos de paredes múltiplas.

particularidades e variáveis intrínsecas a cada processo de síntese. Todavia, na seção 1.3.1 serão descritas de forma resumida as características das principais técnicas de obtenção de CNT.

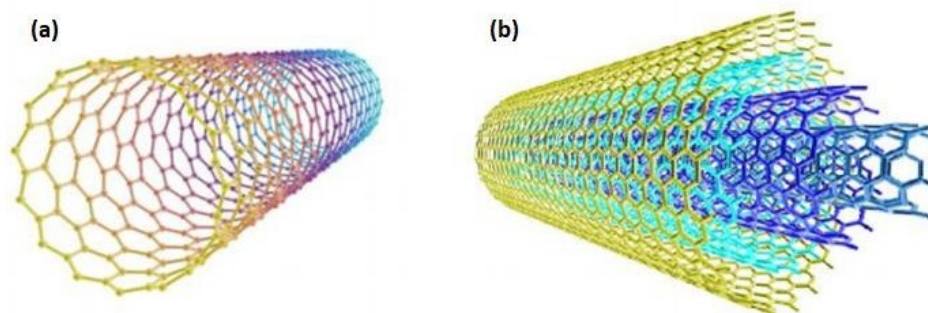


Figura 2 – Representação das estruturas de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples. (b) nanotubo de carbono de parede múltipla.

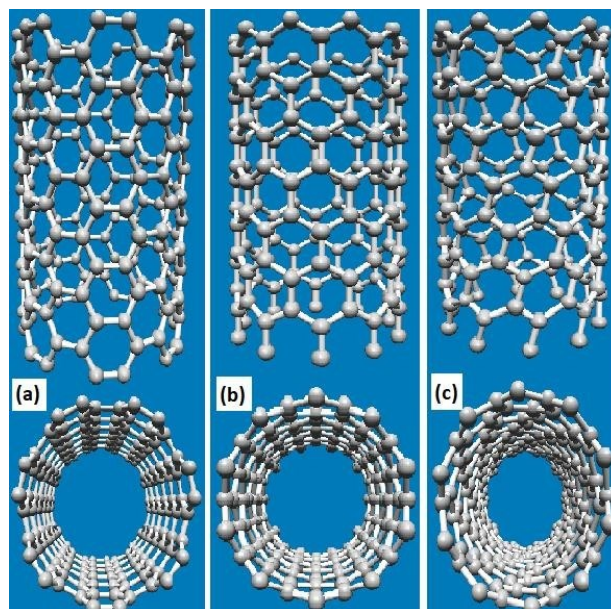


Figura 3 – (a) SWCNT *Armchair*; (b) SWCNT *Zigzag*; (c) SWCNT *Quiral*.

Os cientistas e as indústrias vêm pesquisando novas técnicas para síntese em larga escala de CNT. Salientando que qualquer uma das técnicas produzem SWCNTs e MWCNTs com grande concentração de impurezas. Tais impurezas podem ser removidas por tratamento ácido. Todavia, este acontecimento, possivelmente pode danificar os CNTs e introduzir outras impurezas no material. Neste contexto, o desafio para os pesquisadores e para indústria é conseguir produzir CNTs com as mesmas características reprodutíveis, em termos de propriedades físicas e químicas, isto é, produzir CNTs em grande escala de forma padronizada.

A primeira síntese de CNTs foi anunciada pela primeira vez em 1991 pelo Sr. Iijima [60]. Em tal experimento, foram sintetizadas estruturas com 2 a 50 nanotubos coaxiais^{viii} (MWNTs), que variavam de 2 a 30 nm de diâmetro e 1µm de comprimento.

Imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, como ilustra a Figura 4, evidenciam um conjunto de cerca de 20 MWCNTs com aproximadamente o mesmo diâmetro [61].

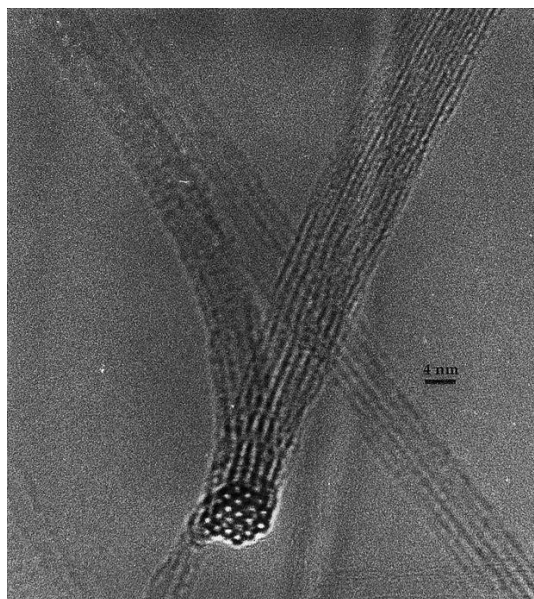


Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de cerca de 20 MWCNTs com aproximadamente o mesmo diâmetro [53].

Os SWCNTs são materiais de importância tecnológica em diversas aplicações, porém a sua produção é escassa e sua separação nas suas diferentes classes é um desafio tecnológico a ser superado. Estes fatos tornam SWCNTs materiais de alto custo dificultando sua utilização em processos industriais.

1.3.1 Técnicas de síntese de CNTs

As técnicas mais usuais utilizadas para síntese dos CNTs, podem ser elencadas como segue:

- 1) Descarga por arco de carbono (*Carbon Arc Discharge - CAD*);

^{viii} Coaxial: aquilo que tem eixo em comum, concêntrico.

- 2) Vaporização de grafite por pulso de laser (*Pulse Laser Vaporization - PLV*);
- 3) Deposição de vapor químico (*Chemical Vapour Deposition - CVD*) [62].

Na síntese de CNTs por CAD, os eletrodos de carbono com alto grau de pureza são utilizados para a produção dos CNTs e também para sintetizar outras estruturas provenientes do carbono. Os eletrodos são inseridos em uma atmosfera de gás nobre, onde é estabelecida uma diferença de potencial entre os eletrodos formando uma descarga elétrica. As temperaturas alcançadas ficam entre 2400 K e 6000 K e, conseqüentemente, vaporiza parte dos eletrodos e forma nanoestruturas de carbono, incluindo nanotubos e fulerenos [63].

A síntese de CNTs por PLV, consiste em um alvo de grafite inserido em um tubo de quartzo (selado a vácuo) é introduzido no interior de um forno com alta temperatura (1473 K). O pulso de laser (Nd: YAG) atinge o alvo e conseqüentemente vaporiza o grafite e formando uma espécie de fuligem, o produto desta vaporização, isto é, a fuligem contém SWNTC, MWNTC e fulerenos. Enquanto os pulsos de laser são mantidos, um fluxo de gás argônio é mantido na atmosfera do tubo de quartzo, levando a fuligem formada até uma superfície coletora, arrefecida^{ix} com água, onde se depositam os CNT e fulerenos [8].

O método de síntese de CNTs por CVD, pode ser descrito como segue: os CNTs preenchidos por ferro ou óxido de ferro é produzido pela pirólise de ferroceno misturado em uma atmosfera de gás argônio com baixa concentração em oxigênio. A síntese ocorre em um vidro poroso Vycor (PVG – Porous Vycor Glass, sendo este um vidro de sílica poroso), onde os poros, que variam entre 2 e 20 nm e densidade de porosidade de 26% de seu respectivo volume, e as paredes de um tubo de quartzo são utilizadas para o crescimento do material que dará origem aos MWCNTs, preenchidos com óxido de ferro [64].

1.4 CNTs Funcionalizados

A funcionalização^x de um CNT objetiva agregar novas características e ou propriedades ao material, ou até mesmo facilitar a sua manipulação. Isso porque, em todas as suas formas,

^{ix} Arrefecida: que foi resfriada ou gelada.

^x Funcionalização: modificação da superfície do material com objetivo de agregar novas funções ao material como um todo.

CNTs são extremamente difíceis dispersar em meios líquidos e também não dissolvem em água ou solventes orgânicos [73–75]. Devido esta dificuldade de dispersão, existem consequências na síntese de filmes para dispositivos e compósitos^{xi}. Há vários tipos de funcionalização para os CNTs tipo SWCNT, assim como ilustrado na Figura 5.

Devido a funcionalização dos CNTs, possibilita-se a fabricação de nanomateriais multifuncionais. Como demonstrado pela Figura 5, a funcionalização possibilita a síntese de novos compostos baseados em CNTs misturados a polímeros, metais e óxidos. A mistura desses materiais em conjunto com CNTs, permite agregar novas propriedades em ambos de forma sinérgica [76, 77]. A introdução de CNT em uma matriz polimérica é a área que vem sendo estudada, visando aplicações comerciais, como por exemplo no uso da eletrônica e também para otimizar o aumento da resistência mecânica dos compósitos de CNT/Polimérico [32, 78].

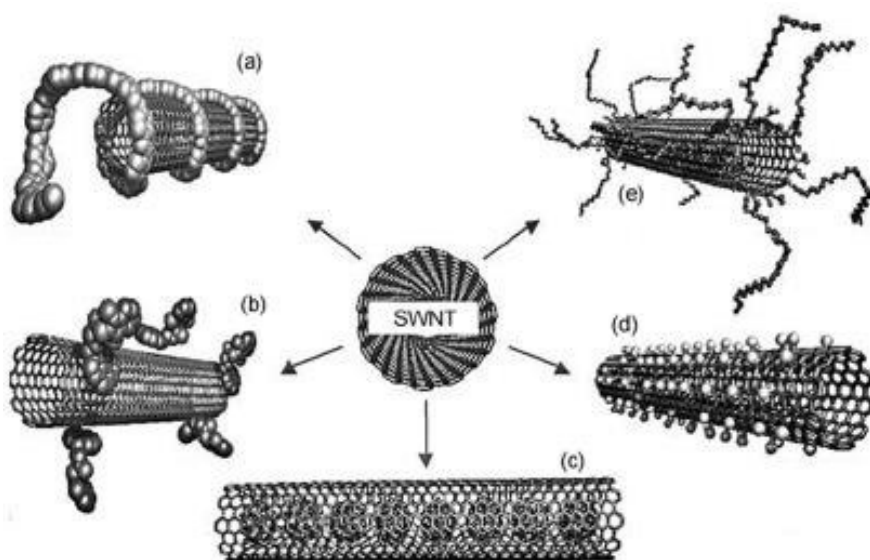


Figura 5 – Exemplos de vários tipos de funcionalização para SWCNT: (a) funcionalização não covalente com polímeros; (b) funcionalização não covalente com moléculas; (c) SWCNT contendo fulerenos; (d) funcionalização lateral, (e) funcionalização por meio de defeitos. Adaptada de [61].

Dentre os materiais elegíveis para serem utilizados no preenchimento dos CNTs estão os metais de transição, sendo que estes exibem uma energia de ligação favorável à interação com o carbono [71]. O ferro é um metal de transição que pode ser utilizado em conjunto com o CNT. Deste modo, o ferro por sua grande ocorrência na natureza, é considerado o metal de

^{xi} Compósitos: materiais compostos por dois ou mais materiais diferentes, misturados ou sintetizados em um material com novas diferentes características dos materiais isolados.

transição mais utilizado em aplicações, desde equipamentos simples a dispositivos complexos nos mais variados segmentos industriais.

De modo geral o átomo do elemento ferro pode realizar vários tipos de ligações, em consequência de sua configuração eletrônica e conseqüentemente viabilizando a sua reatividade com o elemento carbono. Em decorrência disto, o ferro pode ser o agente catalizador na formação de CNTs, de modo a confirmar os trabalhos precursores relacionados a síntese de CNTs [69, 73–75].

Pesquisas recentes mostraram que o óxido de ferro foi incorporado com sucesso entre folhas de grafeno para construir materiais híbridos inorgânicos baseados em grafeno, mostrando aplicações potenciais em supercapacitores, bateria de íons de lítio. No sistema híbrido dos compostos de nanopartículas-grafeno, nanopartículas incorporadas entre folhas de grafeno efetivamente reduziram a agregação entre folhas de grafeno [102,103]. Materiais porosos, com uma grande área superficial e até mesmo propriedades otimizadas poderiam ser sintetizadas [104, 105].

Além dos materiais híbridos baseados em grafeno, auto-montagem em três dimensões 3-D de grafeno para produzir novas estruturas e funcionalidades recebeu mais atenção dos pesquisadores [106, 107]. Várias estruturas 3-D do grafeno também foram sintetizadas com a ligação de nanopartículas de metal nobre e íons divalentes [107]. Esses materiais à base de grafeno possuem alta porosidade e condutividade, tendo uma ampla variedade de aplicações nas áreas de catálise, adsorção de gás e supercapacitor. Nas últimas décadas, nanopartículas magnéticas foram usadas em inúmeras aplicações, especialmente em bioquímica [108].

Assim, os compostos de nanopartículas de grafeno-magnético possuem performance superior na propriedade em bateria de íons de lítio e capacidade de adsorção [109-111], e são sintetizados por modificações covalente e não covalente pela técnica solvotermal.

1.5 O óxido de ferro

A hematita é um dos óxidos mais recorrentes em toda a superfície da terra. Porém este material tem várias características e diversas aplicações como catalisadores em reações químicas [75], dispositivos eletrônicos e magnéticos [76] e sensores [130–132], considerado também um material promissor na área de nanotecnologia [66–68]. Deste modo, este material tem sido estudado com objetivo dê-se estudar suas propriedades [89, 90].

O óxido de ferro (Fe_2O_3) é um dos óxidos mais presente no interior de nanocompósitos, como por exemplo o (Fe_2O_3 -CNTs). O óxido de ferro (alfa- Fe_2O_3), sendo a fase α conhecida como hematita é um dos óxidos mais recorrentes na natureza e sua composição química é aproximadamente 69,94% de Fe e 30,06% de O. A hematita pode ser obtida em laboratório pelos seguintes métodos [107, 108]:

- i) Oxidação do ferro a temperaturas elevadas;
- ii) Oxidação da magnetita a temperaturas moderadas;
- iii) Aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou de nitrato de férrico, mantendo-se baixo o valor do pH e a temperatura elevada.

Este material pode ser utilizado na fabricação de catalizadores, dispositivos eletrônicos e sensores. A estrutura da célula unitária de hematita exhibe as seguintes características: 12 átomos de ferro e 18 de oxigênio com uma estrutura hexagonal. Este óxido é antiferromagnético com Temperatura Crítica (TC) de 955 K e com baixa propriedade ferromagnética a temperatura ambiente. O óxido de ferro é ideal para a construção de materiais nanoestruturados e dispositivos com características físicas e propriedades químicas ajustáveis [91, 92].

Tal material pode interagir com um campo magnético externo, isto é, posicionado para uma área, facilitando a ressonância magnética [96]. Os efeitos de tamanho quântico e a grande área superficial das nanopartículas magnéticas podem mudar drasticamente algumas das propriedades magnéticas.

As nanopartículas podem exibir, por exemplo fenômenos superparamagnéticos e de tunelamento quântico de magnetização quando cada partícula puder ser considerada como formada por um único domínio magnético [97]. A hematita possui célula unitária hexagonal, com parâmetro de rede $a = b = 5,031 \text{ \AA}$, $c = 13,737 \text{ \AA}$ e o número de coordenação 6 [107]. Formando por pares de FeO_6 octaédricos ligados em um arranjo de empacotamento hexagonal compacto (hcp), como ilustra a Figura 6. Esta mesma estrutura também pode ser descrita como romboédrica, com grupo espacial $R\bar{3}c$, com 4 átomos de ferro e 6 átomos de oxigênio e parâmetros: $a = 5,427 \text{ nm}$ e $\alpha = 55,3^\circ$.

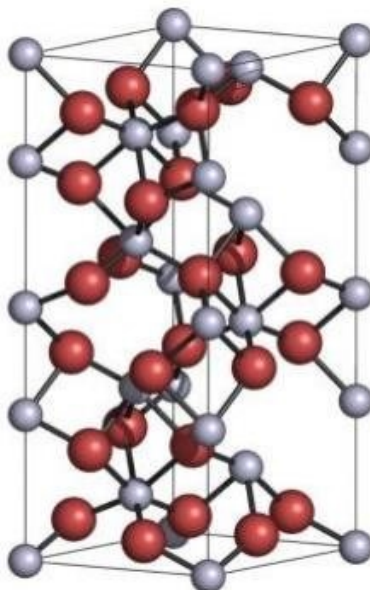


Figura 6 – Célula unitária hexagonal da hematita. As esferas azuis representam os átomos de Ferro e as esferas vermelhas representam os átomos de Oxigênio [87].

A aplicação de uma pequena partícula de óxido em diagnóstico *in vitro*^{xii} foi utilizada a quase 40 anos [170]. Com um revestimento de superfície adequados, estas nanopartículas podem ser dispersas em solventes apropriados, formando suspensões homogêneas, denominadas ferro-fluidos [94, 95]. A próxima seção se dedica a introdução sobre o dispositivo sensor, objeto de pesquisa desta dissertação.

1.6 Sensores de gases

Sensores podem ser definidos como dispositivos sensíveis a alguma forma de energia do ambiente, energia está que pode ser luminosa, térmica, cinética e relaciona com informações sobre uma grandeza que necessita ser mensurada, como: temperatura, pressão, velocidade, corrente elétrica, aceleração, entre outras. Porém, nem sempre os sensores têm as características elétricas necessárias para a utilização em um sistema de controle.

De maneira genérica, o sinal de saída deve ser manipulado antes da sua leitura no sistema de controle. Sendo assim, geralmente o sinal é manipulado através de um circuito de interface objetivando a produção de um sinal que possa ser lido pelo controlador [88]. Por

^{xii} *in vitro*: referente a técnica de reprodução assistida em vidro.

exemplo, supõe-se que o sinal de saída de um sensor seja por um nível de tensão muito baixo, torna-se necessária à amplificação deste sinal. Sendo necessário uma interface com um amplificador capaz de amplificar o nível do sinal para sua correta utilização [88].

Os sinais de saída podem ser nas mais variadas formas, como por exemplo: sinais mecânicos, elétricos, sonoros, entre outros. Os sinais elétricos são os recorrentes em dispositivos eletrônicos, isto é, converte a energia do estímulo em sinal elétrico. Desta forma, podem ser denominados de transdutores, pois transforma um tipo de energia (*input*) em sinal elétrico (*output*). De maneira geral, há uma infinidade de sensores empregados em dispositivos e equipamentos eletrônicos com objetivo de manter informado um circuito eletrônico a respeito de algum evento que ocorra externamente e no qual o sensor atue monitorando eventuais mudanças de parâmetros que deseja-se observar. Máquinas e equipamentos mais simples podem ser compostos por um único sensor, entretanto, dispositivos mais complexos podem contemplar inúmeros sensores com as mais diversas funções.

Entre as modalidades de sensores existentes, há os sensores de gases, estes foram proposto pela primeira vez em 1962 [89], sensores de gases que utilizam óxidos semicondutores tem se consolidado em muitas pesquisas, desenvolvendo dispositivos capazes de detectar o vazamento de vários gases inflamáveis e tóxicos, como por exemplo CO₂ [93–101].

Recentemente, muitos pesquisadores tem estudado formas de detectar baixas concentrações de gases ou componentes odorosos [76, 77], O₃ [101] e NO_x [71]. Para ser capazes de detectar as baixas concentrações, os sensores devem ter alta sensibilidade, seletividade e estabilidade. Apesar de que os sensores de gases construídos a partir de semicondutores foram até agora desenvolvidos principalmente por pesquisas empíricas, o maior desenvolvimento só é possível com o entendimento fundamental dos mecanismos de detecção [72].

Os pesquisadores tem buscado o entendimento nesta área [69, 72, 81–84], objetivando compreender os fatores fundamentais que determinam a sensibilidade, seletividade dos semicondutores.

1.7 Transdutores

Um sensor de gás baseado em um óxido semicondutor detecta os gases a partir da variação da resistência elétrica do elemento policristalino, onde a mudança da resistência

elétrica ou condutividade do material surge a partir da exposição do material ao gás através de fenômenos e superfície [107–109]. Mas esta é apenas uma parte do processo de detecção de um gás. De modo geral, um sensor químico consiste em duas funções, um receptor que tem a função de identificar e reconhecer uma substância química e a função transdutor que traduz o sinal químico em sinal elétrico de saída. Logo, para o entendimento básico de um sensor de gás, é necessário diferenciar estas duas funções.

De acordo com a “*Instrument Society of America*”, pode-se utilizar o termo *transdutores elétricos* no contexto de dispositivos sensores. Desta forma, o transdutor elétrico, transforma um sinal mecânico ou químico (sinal de entrada) em um sinal elétrico (saída). Assim, tais dispositivos são utilizados para mensurar e analisar parâmetros específicos, como por exemplo: reações químicas evidentes entre certas substâncias [107], de forma que tais reações podem evidenciar mudanças de características elétricas, ópticas, mecânicas, morfológicas e de pH, entre outras das substâncias utilizadas como base do dispositivo do sensor [89, 90]. Um transdutor elétrico pode ser ilustrado de acordo com a Figura 7.

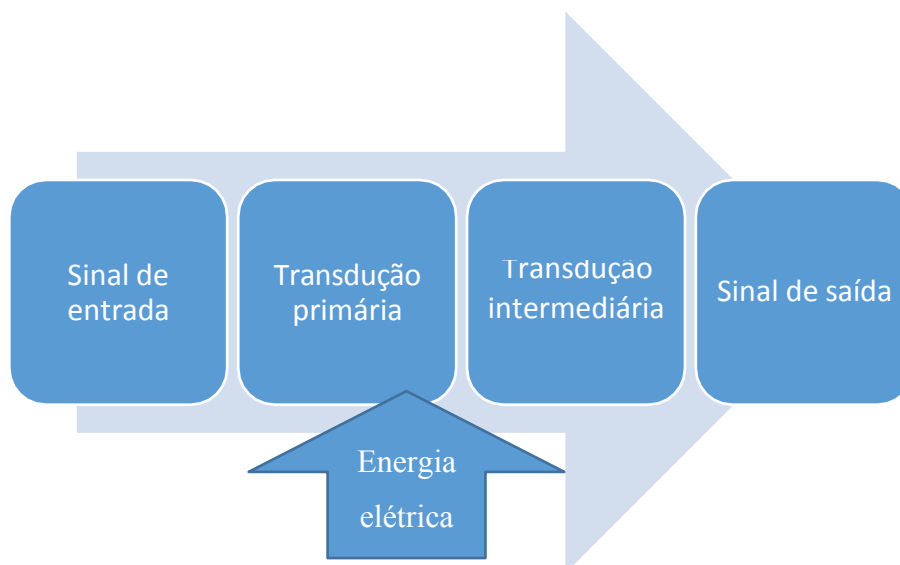


Figura 7 – Fluxograma do funcionamento de um transdutor elétrico (sensor). Adaptada de [107].

Os sensores podem ser classificados ou descritos de acordo com o princípio ativo de funcionamento, sendo: sensores físicos, químicos e biológicos:

- i) Os sensores físicos estão incumbidos de mensurar parâmetros como: tensão, força, pressão, deslocamento, posição, velocidade, aceleração, variações de fluxo entre outros parâmetros físicos;

- ii) Sensores químicos desempenham o papel de analisar parâmetros de entrada como massa atômica, reações químicas, potenciais em reações de oxidação-redução, pH e concentrações de moléculas gasosas;
- iii) Sensores biológicos tomam como parâmetros de entrada compostos ou substâncias sintetizadas biologicamente como anticorpos, taxas de glicose, hormonais e enzimáticas. Salientando que biosensores não devem ser confundidos com sensores biomédicos, utilizados em aplicação de mensuração de pressões sanguíneas ou eletrodos de medição em eletrocardiogramas [107].

Sensores químicos, objeto de estudo deste trabalho, que visa monitorar gases e vapores, tem como princípio de funcionamento a interação entre alguma espécie química do gás analisado e o sensor (camada ativa), gerando uma resposta que será um sinal elétrico. A detecção em sensores químicos pode ser realizada por reações químicas do material do sensor com as moléculas do gás que pretende-se analisar. Dependendo da relação do tamanho entre a espécie química e o material do sensor, as interações podem ser de superfície, quando há adsorções químicas e/ou físicas.

Outro aspecto importante para fabricação de sensores, é a capacidade de reversibilidade, isto é, sua capacidade de voltar a seu estado inicial após cessada as interações com a espécie química do gás analisado e a superfície do material do sensor (camada ativa) [109].

De forma genérica, a interação entre a espécie química denominada (X) e a camada superficial do sensor, ou seja, a camada ativa (S), podem ter sua interação descrita, gerando uma *resposta* quanto a sua condição de reversibilidade, são descritas pela situação de equilíbrio abaixo, representada pela Expressão 1:



Considerando k_f e k_r como as respectivas taxas de respostas e reversibilidade, em conjunto com parâmetros importantes das espécies químicas em análise e a camada ativa, são diretamente proporcionais a operação do sensor. A resposta à interação primária e sua respectiva reversibilidade são funções do sensor e também da atmosfera de operação, contudo, de forma genérica, a resposta é dada como uma curva de resposta.

Desta forma, monitora-se uma grandeza em função do tempo, a partir do momento que uma espécie química interage com a camada ativa do material sensor, a grandeza observada evolui com o aumento da interação (na região dinâmica), até atingir uma zona de equilíbrio (na região de saturação).

1.8 Desafios na construção do sensor

Tem-se como desafio construir um sensor que possam ser reproduzidas suas características em outros sensores, isto é, garantir a reprodutibilidade do dispositivo, primando por ter o entendimento das interações entre os materiais e substâncias analisadas. Além disso, objetiva-se determinar as condições ótimas de operação do sensor.

Deve-se atentar na busca de um parâmetro ótimo para o desenvolvimento do sensor, garantindo a sensibilidade e reversibilidade. Ressaltando que outro parâmetro de extrema importância é a temperatura de operação [110]. Desta forma, a temperatura de operação está diretamente relacionada ao processo de adsorção, que, em consequência, depende da energia de interação entre a superfície do material e o gás [110].

A premissa de estudar os materiais que compõe o dispositivo sensor, se alinha ao desafio de encontrar um material e ou composto que tenha capacidade de operar como sensor de gases e em concomitância possa detectar diferentes espécies de gases, conjecturando que o gás em análise encontra-se misturado a outros gases que possivelmente contribuem para interferir na medida. Temos como exemplo prático o vapor de H₂O e CO₂ que encontra-se presente em ambientes de atmosfera habitual e interagem com o material do sensor e consequentemente alterando a sua reposta [111].

Assim, tem-se que o entendimento do parâmetro de resposta (R) é definido em porcentagem pela Equação 1:

$$R = \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo que σ_1 e σ_2 podem representar parâmetros de medida mais simples de se obter quando se observa o gás analisado e o gás base, respectivamente [72]. Tendo como exemplo, pode-se mensurar a resistividade do material em contato com o gás em análise em concomitância com o ar atmosférico padrão e desta forma estabelecer a comparação dos dois

resultados. Objetiva-se encontrar alguma característica do sensor que seja modificada no maior percentual possível no momento que o sensor estiver na presença do gás que deseja-se detectar.

Pode-se destacar que materiais semicondutores exibem um fenômeno que é a alteração significativa da resistência elétrica quando expostos as moléculas de um gás, em consequência de tais moléculas serem adsorvidas na superfície do material sensor.

Em virtude destas características que os semicondutores podem ser utilizados para construir sensores de gás que operem baseados no princípio da alteração da resistência elétrica, (altera a condutividade do mesmo). Logo, deve-se entender como as moléculas de gás adsorvidas impactam nas características e propriedades elétricas deste material, no caso o material da superfície sensível do sensor. Para isso, é necessário esclarecer como se dá a adsorção.

1.9 O processo de adsorção

Existem fenômenos que não ocorrem em toda a porção da matéria, mas somente na sua superfície. Entre os fenômenos de superfície, pode-se citar a adsorção, desta forma, a adsorção pode ser conceituada como um processo no qual uma substância na fase gasosa, líquida ou sólida fica próxima à superfície do sólido [112]. De maneira mais específica, a adsorção pode-se caracterizar-se como a variação da concentração de uma substância em uma dada interface, considerando que o espaço de interface é mensurado de forma arbitrária da região limite entre as duas substâncias.

Deste modo, ocorrendo o aumento da concentração da substância em uma interface, ocorre a adsorção positiva; e de forma análoga, quando a concentração diminui na mesma região delimitada da interface, tem-se uma adsorção negativa. Todavia, trata-se com mais frequência somente fenômenos de adsorção positiva, onde se tem o aumento da concentração de uma substância na região de interface. Pode ocorrer o fenômeno de adsorção em todos os tipos de interface, sendo: gás-sólido; solução-sólido, solução-gás, entre duas soluções etc. Aqueles são denominados de *fenômenos de superfície* ou de *fenômenos de interface*. Materiais podem se diferenciar pelo seu arranjo atômico ou molecular. Sendo que o arranjo é uma característica específica da fase sólida no estado de menor energia [113].

Pode-se identificar tais estruturas por meio da determinação dos átomos e também de suas respectivas posições. No caso de materiais com redes cristalinas, a organização atômica

exibe uma periodicidade ao longo do interior do material, mas, na região perto à superfície do material sólido, a cristalinidade perde força, considerando que o arranjo atômico assume um comportamento diferente do seu interior.

Este fenômeno de mudanças na cristalinidade do mesmo material, isto é, na superfície ele assume uma configuração, no interior outra, ocorre por consequência das alterações nas configurações atômicas. Portanto, a superfície do material aproxima-se a apresentar propriedades e características diferentes do seu interior. Neste sentido, a superfície do material corrobora significativamente na dinâmica das interações que se dão na interface entre o material e o meio que está inserido, no caso o gás em estudo. De forma geral, há dois tipos de interações de adsorção, a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) o que diferencia a fisissorção e quimissorção são as forças que mantêm a substância em proximidade a superfície do sólido [113].

A interação das moléculas de um gás com a superfície de um material pode tanto por fisissorção, quanto por quimissorção. Estes dois tipos de interações podem ser caracterizados pelas forças que agem na interação entre o adsorbato e o adsorvente e também pela quantidade de energia envolvida no fenômeno. No processo de adsorção há uma distância específica onde o gás adsorvido se encontra num estado de menor energia possível.

A adsorção física ou fisissorção ocorre por forças de repulsão e dispersão, e forças eletrostáticas do tipo dipolo induzido. A fisissorção pode ser reversível [96, 97]. Entretanto, na quimissorção, há troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e o adsorvente, resultando em uma nova ligação química e deste modo, há mais energia envolvida neste processo, quando comparado a fisissorção. Tanto a fisissorção quanto a quimissorção são processo exotérmicos, isto é, há liberação de energia. De modo que há uma redução na energia de superfície no processo de adsorção. Contudo, a entropia do sistema diminui, considerando que as partículas adsorvidas têm menor grau de liberdade quando estas se acomodam nas lacunas de adsorção. Deste modo, no processo de adsorção há uma distância específica onde o gás adsorvido se encontra num estado de menor energia possível, essa configuração de menor energia apresenta-se no arranjo mais estável e com a maior probabilidade de ocorrência.

Na dinâmica da adsorção ocorre o acúmulo de uma substância em uma interface, podendo ocorrer em todos os tipos de interface, sendo este um fenômeno de superfície e está relacionada a tensão superficial das soluções. Neste processo os sólidos exibem a propriedade de reter moléculas em sua superfície, sendo os parâmetros principais para a adsorção: a área superficial específica, a porosidade, temperatura e composição química. Desta forma a adsorção

não se consolida como um processo estático, mas sim de equilíbrio dinâmico entre moléculas se estão sendo adsorvidas e as dessorvidas [116].

A medida da adsorção pode ser representada por (Θ) , sendo (Θ) o recobrimento relativo, obtido conforme a Equação 2:

$$(\Theta) = \frac{(\text{número de lacunas de adsorção ocupados})}{(\text{número de lacunas de adsorção disponíveis})} \quad (2)$$

O aumento da área superficial está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção, sendo que está é uma das características dos materiais em escala nanométrica, isto é, uma grande superfície interna em um volume limitado.

Estudos teóricos de *Langmuir* descrevem isotermas de adsorção, sendo um dos mais utilizados estudos para descrever o processo de adsorção. Este modelo trata a adsorção como um modelo termodinâmico em superfícies sólidas no equilíbrio, onde esta teoria pode ser descrita como: em um gás perfeito a superfície do sólido é coberta por um grande número de lacunas, sendo que cada lacuna pode vir ser ocupada por uma molécula adsorvida, considerando que as lacunas de adsorção são equivalentes em uma superfície plana e também que as moléculas adsorvidas não interagem entre si, a adsorção completa-se quando todas as lacunas são ocupadas [117]. A partir da Equação 3, plota-se a isoterma de *Langmuir*. Onde (q) representa a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio [mg g^{-1}]; (q_{max}) informa a capacidade máxima de adsorção [mg g^{-1}]; (K_L) representa constante de interação do adsorbato/adsorvente [L m g^{-1}] e (C_e) representa a concentração do adsorbato no equilíbrio [mg L^{-1}].

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A equação aqui apresentada para o estudo de *Langmuir* pode ser explicada a partir das considerações que seguem:

Quando a solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, este estado representa a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Isto implica que a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim que suas taxas são iguais. Deste modo se a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorbato no fluido (C_e) e para a fração de área de

superfície do adsorvente que está vazia ($1 - \Theta$) sendo que (Θ) representa o recobrimento relativo [118]. A Equação 4 representa *Taxa de adsorção*, onde (K_1) é a constante de adsorção.

$$\textit{Taxa de adsorção} = K_1 C_e (1 - \Theta) \quad (4)$$

Considerando que todos os sítios da superfície do adsorvente possuam a mesma energia, ou seja, homogêneos, (K_1) assume os mesmos valores para todos os sítios. Admitindo que a cobertura da superfície se dá de maneira monomolecular, então a taxa de adsorção é proporcional à ($1 - \Theta$), de tal modo, que a total cobertura (adsorção) estará completa quando ($\Theta = 1$).

Do mesmo modo como considerado para taxa de adsorção, considera-se na taxa de dessorção, ou seja, o sistema encontra-se em equilíbrio. Portanto a Equação 5 representa a taxa de dessorção.

$$\textit{Taxa de dessorção} = K_2 \Theta \quad (5)$$

Resolvendo para (Θ) e adotando ($K_L = \frac{K_1}{K_2}$), tem-se ($\Theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$), mas em geral prefere-se trabalhar em termos da quantidade (q), a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, em vez de (Θ). Sendo que (q) e (Θ) são proporcionais.

O fenômeno de adsorção não deve ser confundido com a fenômeno de absorção, já que a adsorção é um fenômeno de superfície, como descrito, só ocorre na superfície do material sólido, enquanto que a absorção se desenvolve com a migração de partículas da superfície do material sólido para o seu próprio interior.

A fisissorção se desenvolve com as interações de *Van der Waals*, na superfície do material adsorvido. Neste tipo de processo ocorre a acomodação da molécula do gás, e está molécula acomodada perde energia por vibração ou transferência de calor. As interações de *Van der Waals* são consideradas fracas e a entalpia é da ordem de 20 kJmol⁻¹ [113]. Tais forças estão associadas ao gradiente de um potencial escalar, dado pela Equação 6.

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}}\varphi \quad (6)$$

Onde o potencial escalar φ é a soma de todos potenciais atrativos φ_A e também repulsivos φ_R . Sendo que potenciais atrativos são determinados pelas interações: i) interação do

tipo dipolo-dipolo, envolvendo atração eletrostática entre duas moléculas com seus respectivos momentos dipolos permanentes; ii) interação dipolo induzido, neste tipo de interação a molécula de dipolo polariza a molécula adjacente; iii) interação de forças de dispersão, ocorre em pequenos dipolos instantâneos. A partir desta análise, e considerando a teoria da perturbação quântica, *London* desenvolveu uma expressão deste potencial [119]. A Equação 7 representa uma simplificação para as interações relevantes do potencial:

$$\varphi_{A(r)} = -\frac{C}{r^6} \quad (7)$$

Onde o termo C representa a constante de dispersão que interagem no dipolo e r demonstra a distância intermolecular. Neste contexto, pode-se expressar o potencial repulsivo, que está relacionado a interação repulsiva entre a nuvem eletrônica dos átomos, sendo que tal potencial é expresso pela Equação 8.

$$\varphi_{R(r)} = \frac{B}{r^{12}} \quad (8)$$

Considerando o termo B como uma constante empírica, e conseqüentemente o potencial escalar é dado pela combinação das Equações 7 e 8, resultando na Equação 9.

$$\varphi = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (9)$$

Deste modo, pode-se representar o comportamento do potencial em função da distância intermolecular no caso da fisissorção. Num gráfico do potencial *versus* à distância r . Pode-se inferir que um mínimo de energia em r_0 (região de vale do gráfico), sendo este o ponto mais favorável energeticamente para o posicionamento da molécula gasosa. Tal relação é representada pela Figura 8.

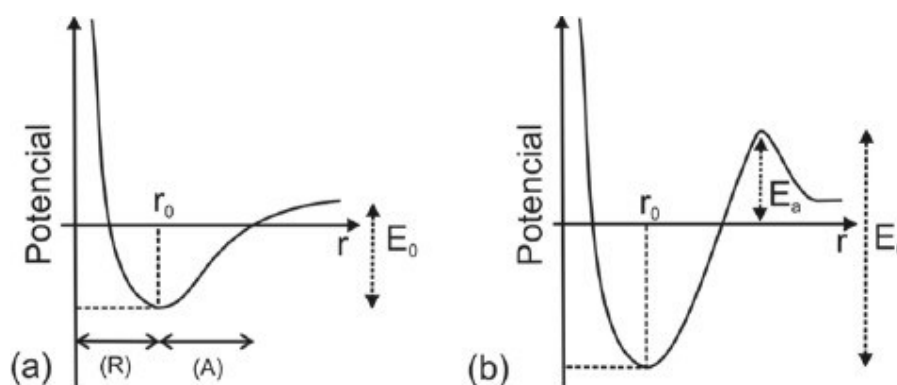


Figura 8 – Relação do potencial *versus* a distância (r) que a molécula se encontra da superfície: (a) fisissorção, onde (R) e (A) representam as regiões de repulsão e atração respectivamente; (b) quimissorção [113].

No processo de quimissorção ocorrem interações covalentes, onde os átomos compartilham pares de seus elétrons e deste modo executando interações consideradas fortes. Na quimissorção as moléculas quimisorvidas estão relacionados ao número de lacunas livres na superfície do material e comumente o calor da entalpia para a quimissorção é na ordem de dez vezes mais que a fisissorção, alcançando valores aproximados a 200 kJmol^{-1} [113]. No processo de quimissorção há uma energia mínima característica para que o processo aconteça, sendo esta energia mínima definida como energia de ativação (E_a).

Na adsorção química há à alteração da interação entre os átomos de superfície do material, circunstanciando que as condições iniciais só podem ser readquiridas através de processos externos. Frisando que a Figura 8 (a) representa a relação entre potencial *versus* distância intermolecular, a Figura 8 (b) verifica-se o impedimento exercido pela energia de ativação (E_a), e está deve ser superada para que ocorra o encontro entre a molécula e a posição de menor energia.

1.9.1 Interação eletrônica na interface gás-sólido

O processo de adsorção gás-sólido altera as características como a capacidade de um material semiconductor transportar corrente elétrica. Nas interações as moléculas do gás podem interagir com a superfície do material, alterando sua capacidade de condução eletrônica. Por conseguinte, há desordem atômica exibida na superfície do material, a grande maioria dos

materiais podem exibir uma condução predominante de elétrons (tipo-n) ou buracos^{xiii} (tipo-p), sendo que tais elétrons ou buracos estão relacionados diretamente com a temperatura e também com a atmosfera que este material está inserido.

Logo, a condução pode ser quantificada em termos do somatório da concentração de portadores do (tipo-n) e (tipo-p), multiplicado pela sua respectiva carga (q) e também a mobilidade (μ), resultando na Equação 10. Considerando que a presença de moléculas e íons na atmosfera que o material está exposto podem acarretar na alteração da resistência elétrica do material.

$$\sigma = -qn\mu_n + qp\mu_p \quad (10)$$

Pode-se afirmar que não exista somente uma teoria que descreva as alterações de capacidade de condução de um material, quando moléculas gasosas são adsorvidas em sua superfície. Todavia, pode-se utilizar a teoria de bandas de energia para sólidos (teoria derivada da mecânica quântica) de forma qualitativa e quantitativa objetivando vislumbrar as interações que ocorrem na interface gás-sólido, quando moléculas gasosas são adsorvidas na superfície de um material semiconductor [120].

Sendo assim, materiais sólidos contêm vários elétrons de diversos átomos interagindo, deste modo, o arranjo eletrônico de cada átomo sofre influência dos átomos adjacente. Sendo que a distribuição desses elétrons se dá através de valores específicos de energias denominados como bandas de energia. Estas bandas são classificadas em bandas permitidas (região de energia onde existe a maior probabilidade de se encontrar cargas) e de modo análogo, bandas proibidas (região de energia de menor probabilidade de se encontrar cargas). Tais bandas de energia, quando ocupadas completamente por elétrons são denominadas de banda de valência B_v , de forma que a banda mais superficial, com ausência de elétrons é denominada a banda de condução B_c . Desta forma os elétrons se distribuem entre as bandas de acordo com a determinação do nível de *Fermi* E_f , este nível ilustra o valor energético mais alto ocupado por elétrons em um sólido à temperatura do zero absoluto, isto é, a temperatura de 0 K, assim, os sólidos podem ser classificados quanto a sua capacidade de condução eletrônica [120].

^{xiii} Na teoria de condução em materiais semicondutores, os buracos são considerados portadores de cargas positivas.

De acordo com a teoria de bandas, os sólidos que exibem bandas de energia permitidas coincidentes com o respectivo valor de E_f são denominados condutores de elétrons, e a partir disto, pode-se existir níveis eletrônicos ocupados parcialmente a B_c . Através de um campo elétrico tais elétrons podem adquirir aceleração em uma direção, e conseqüentemente criando uma corrente elétrica.

Os sólidos que em seu estado fundamental exibem a última B_v totalmente ocupada com os respectivos E_f , situado logo acima ao último nível ocupado, são classificados como materiais isolantes. Sendo assim, a distinção energética *gap* entre a última B_v e sua próxima banda permitida deve possuir uma grande magnitude objetivando não permitir a movimentação de cargas entre tais bandas.

Os materiais semicondutores exibem as mesmas características que os isolantes, todavia com um *gap*^{xiv} próximo a 1 eV, permitindo a condução de elétrons ou buracos no caso de alteração de alguma condição física, como por exemplo: potencial elétrico, pressão, temperatura, impurezas entre outros. Deste modo, estas características e propriedades atribuem aos materiais semicondutores uma gama de aplicações por possibilitar e ou manipular o controle do transporte eletrônico, alterando as condições físicas no material [121].

Um material semicondutor isento de defeitos e em equilíbrio – não exposto a um campo elétrico ou cargas excedentes na superfície – pode ser representado por bandas planas de energia (sem distorções). Quando há moléculas na superfície ocorre um excesso de cargas nessa região, causando distorções nas bandas de energia do material (conhecidas como estado de superfície). Quando há um acúmulo de carga na superfície do material, ocorre conseqüentemente um aumento do desequilíbrio energético entre a superfície e o interior.

Sendo assim, este desequilíbrio (ocasionado pelo aumento de cargas na superfície) é compensado gradualmente pelo interior do material, que instantaneamente gera uma barreira de cargas espaciais de sinal oposto objetivando anular as cargas fornecidas pelo material adsorvido [121].

Há três tipos diferentes de alterações provocadas pelo acúmulo de carga na superfície do material. A maneira que esses processos ocorrem está relacionada ao sinal da carga formada na superfície do material e o tipo de semicondutor envolvido. Esses três modos de alteração podem ser classificados como camada de: i) depleção; ii) acumulação e iii) inversão. Tais

^{xiv} *gap*: separação entre as bandas de valência e condução.

modos estão ilustrados na Figura 9 para um semiconductor (tipo-n). Um semiconductor (tipo-p) tem um processo semelhante, porém as cargas apresentam sinais opostos.

Espécies aceitadoras de elétrons adsorvidos em uma superfície de um semiconductor (tipo-n) provoca uma camada de depleção. Sendo que esta camada pode representar um aumento da resistência elétrica do sensor, caso exista campo elétrico aplicado com intuito de mensurar a corrente elétrica do material. A Figura 9 (a) representa este efeito.

Quando há o acúmulo de cargas positivas – advindas das moléculas doadoras de carga adsorvidas – na superfície do condutor (tipo-n) provoca-se uma camada de acumulação (Figura 9 (b)) diminuindo a resistência elétrica do sensor onde se monitora a corrente elétrica. No caso de excesso de cargas opostas aos portadores majoritários do semiconductor, ocasiona-se o processo de inversão, aproximando a (B_v) do nível de *Fermi*. Ocorrendo a inversão no sentido da condução elétrica do semiconductor, como demonstra a Figura 9 (c) [121].

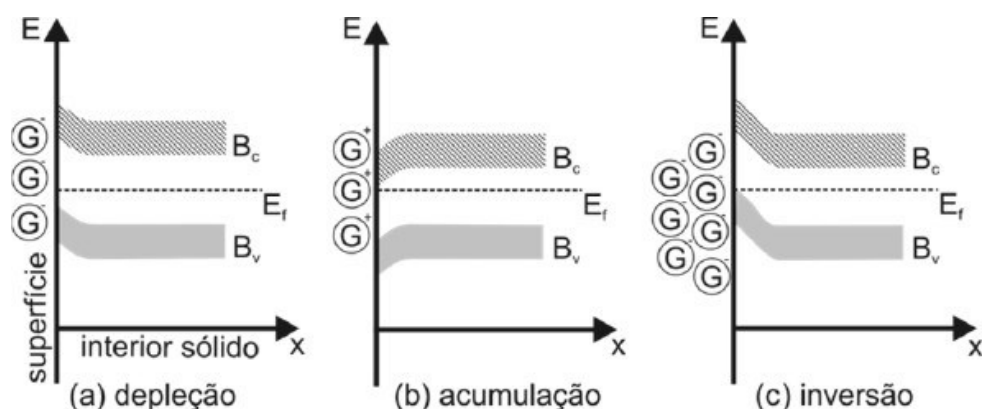


Figura 9 – Representação para relação entre a diferença de energia para a banda de valência e a condução *versus* a distância da superfície do sólido: (a) relação da região de depleção gerada pela presença de um gás G aceitador de elétrons adsorvidos em um semiconductor tipo-n; (b) relação da região de acumulação gerada pela presença de um gás G doador de elétrons na superfície de um semiconductor tipo-n; (c) relação da camada de inversão provocada pelo excesso de cargas acumuladas de sinal oposto na superfície do semiconductor [122].

Pode-se afirmar que os processos de mudança das propriedades elétricas de um material, devido à presença de um gás adsorvido na superfície é um fenômeno complexo. Em cada tipo de material utilizado como sensor, existem inúmeros processos ocorrendo em concomitância. Sendo necessário um estudo mais detalhado de cada caso. Assim, a sequência deste trabalho objetiva a compreensão dos fenômenos envolvidos em sensores eletrônicos fabricados com CNTs. Dando continuidade, o próximo capítulo descreve os métodos de fabricação e estudo dos dispositivos sensores utilizados neste trabalho.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As premissas desta técnica de microscopia, consistem na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, sendo este concentrado, controlado e reduzido por um sistema constituído de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, permitindo solucionar os problemas de resolução relacionados com a fonte de luz branca. Desta forma, estes microscópios têm autonomia de formar imagens de alta resolução. Tem-se aparelhos com capacidade de aumento na ordem de 300.000 vezes ou mais para análise dos materiais sólidos, primando pela profundidade de campo compatíveis com a observação de superfícies rugosas [123].

De forma geral, os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons e fótons, nos quais são respectivamente captados por detectores apropriados, estes sinais captados são amplificados, processados e posteriormente analisados de acordo com cada tipo de sinal. A técnica MEV é uma das mais versáteis técnicas disponíveis para análise de estruturas sólidas. Por ter alto poder de resolução, conseguindo alcançar de 2-5 nm em equipamentos comerciais, enquanto que instrumentos de pesquisa avançada podem alcançar resolução na ordem de 1nm [124].

Tal técnica permite a obtenção de imagens ampliadas e também tridimensional da amostra analisada, esta análise é feita a partir de um feixe de elétrons produzidos através do efeito termo-iônico. Sendo que tais elétrons são acelerados por um diferencial de potencial e colimado por uma coluna ótico-eletrônica e conseqüentemente sendo conduzido à câmara que contém a amostra. O próximo tópico, abordará a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho.

2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia é a ciência responsável por estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo estas: os gases, líquidos ou sólidos. Deste modo, o efeito da interação da radiação eletromagnética com a matéria é um dos meios para obter-se informações relativas a microestrutura da matéria. Tais efeitos exigem uma análise da natureza

das interações relacionadas a conhecimentos advindos da mecânica quântica. Além disso, aspectos semi-quantitativos possibilitam a utilização desta ferramenta, sendo em análise e a identificação de substâncias.

Em suma, quase todas as informações originadas das propriedades físicas do universo são obtidas direta ou indiretamente de seus espectros, os espectros principais são: temperatura, densidade e composições. E como conseguinte, os efeitos resultantes desta interação de radiações eletromagnéticas com a matéria em análise propiciam evidências do comportamento microscópico. Tais observações conduzem a inferirmos modelos que possibilitem vislumbrar ou até mesmo prever as propriedades do material analisado. De maneira geral, tais modelos estão relacionados com os princípios e conceitos da mecânica quântica.

Radiação no Infravermelho (IR) refere-se amplamente a parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e micro-ondas. A espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é usualmente empregada em compostos orgânicos limitada na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Moléculas muito simples podem resultar em espectros extremamente complexos. Com espectros (IR) provenientes dos compostos orgânicos, pode-se identificar compostos desconhecidos quando comparados a padrões de espectros tabelados ou previamente conhecidos, fazendo uma relação de pico-a-pico (absorção a absorção). Sendo improvável que dois compostos, exceto enantiômeros^{xv}, forneçam exatamente o mesmo espectro de IR [125]. Deste modo, o espectro (IR) pode ser utilizado para identificar as moléculas nos compostos de modo análogo que impressões digitais servem para seres humanos.

Embora o espectro IR seja característico de toda molécula, é verdade que certos grupos de átomos dão origem a bandas na mesma frequência do resto da molécula ou próxima delas, é a partir da persistência dessas bandas características pode-se obter informações estruturais úteis por inspeção a gráficos de referências a frequência de grupos característicos. Desta forma, o espectro IR fornece detalhes importantes dos grupos funcionais característicos para identificação e análise detalhada dos espectros para determinar a sua estrutura molecular [125].

A importância da espectroscopia IR como uma ferramenta usual para química orgânica é realmente rica em literatura dedicadas inteiramente ou parte delas a discussão de aplicações para espectroscopia IR. As posições das bandas em espectros IR são apresentadas em números

^{xv} Enantiômeros: são moléculas que são imagens no espelho uma da outra e não são sobreponíveis, nem por rotação, nem por translação.

de ondas (ν) cuja a unidade é o centímetro [cm^{-1}], esta unidade é proporcional a energia da vibração. Algumas literaturas trabalham com comprimento de onda (λ) que são expressos na unidade de micrometro [μm] [125].

Considerando que radiações e moléculas possuem energias características. Porém, o fenômeno não ocorre em todos os casos, mas somente onde a energia do fóton for compatível com a energia vibracional molecular. Deste modo, o fenômeno do espectro de infravermelho é baseado nas vibrações moleculares, podendo mesurar vários tipos de vibrações entre átomos a partir de suas ligações interatômicas, partindo da observação da absorção ou espalhamento da radiação.

Esta técnica serve para estudar compostos que absorvem energia na região do infravermelho, sendo que estas são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas.

O FTIR é usado para analisar as ligações químicas e o tipo de grupos funcionais nas substâncias (CNT/óxido de ferro). O FTIR aplica-se no estudo da química superficial dos CNTs e pode fornecer meios para observar as interações químicas que ocorrem na superfície durante a adsorção.

2.3 Caracterização Morfológica por Perfilometria

É uma técnica que visa estudar a topografia das superfícies por contato (*Stylus*), caracterizando a rugosidade superficial e espessura dos filmes depositados sob substratos. A perfilometria capta rugosidade em um intervalo de micrometro a nanômetro, de acordo com a escala selecionada no equipamento. O perfilômetro é um equipamento constituído basicamente de uma ponteira de diamante acoplada diretamente a um Transformador Diferencial Variável Linear (LVDT). A excitação do dispositivo opera normalmente em tensão senoidal com uma amplitude de 3 a 15 V rms e a frequência é de 60 Hz a 20 K Hz.

A ponteira do dispositivo está acoplada ao núcleo do LVDT, e tal conjunto movimentase sobre o substrato na vertical, fazendo uma varredura sob a amostra. De modo que a base da amostra (substrato) encontra-se fixa. O princípio de funcionamento se baseia no movimento da ponteira sobre a superfície do substrato, na ocorrência de deslocamento da ponteira na vertical, como resposta das características da superfície, tal deslocamento é monitorado pelo LVDT e o

sinal elétrico na sua saída é amplificado. O LVDT, por sua vez, é um dispositivo eletromecânico responsável por produzir um sinal elétrico de saída, proporcional ao deslocamento do núcleo, sendo este constituído de um enrolamento primário e dois idênticos no secundário. Assim, o substrato fica fixo e a ponteira móvel sobre ele, fazendo a varredura na vertical, medindo a altura da rugosidade e altura da camada do filme [130–135].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

A pesquisa visa desenvolver um dispositivo sensor para detecção e análise do gás hidrogênio (H_2), detectado por meio de camada ativa do CNT, óxido de ferro e seus compósitos de CNT/óxido de ferro.

3.2 Objetivos específicos

Buscar compreender a dinâmica da sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação e de suas características de percepção de gás e reprodutibilidade.

Desenvolver um dispositivo sensor de gás com uma configuração ótima para o compósito CNT/óxido de ferro aplicado como sensor de gás.

Determinar a proporção ideal entre a combinação do CNT e óxido de ferro e desta forma resultando em um compósito que vise o estudo de suas características estruturais e morfológicas.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais e equipamentos

Nesta pesquisa de mestrado, foram utilizados para montar o dispositivo sensor, o compósito CNT/óxido de ferro, sendo os CNTs de múltiplas camadas, isto é, MWCNT, com diâmetro de 20-40 nm, comprimento entre 1 e 25 μm e grau de pureza maior que 90%, em peso e área superficial específica de 110 m^2/g . Este CNT foi fornecido pela *US Research Nanomaterials, Inc*[®], sintetizados pela técnica CVD.

Foram utilizados os reagentes analíticos: Nitrato de Ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$), marca *NEON*[®] (teor 99,10%, Lote 13250), esta substância foi utilizada na funcionalização do CNT (seção 4.1.1) e Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), marca *Alphatec*[®] (Lote 21433) com grau de pureza de 99% em massa.

O óxido de ferro utilizado, foi obtido a partir da síntese solvotermal em laboratório, tendo como precursor nitrato de ferro III, tais procedimentos estão descritos na seção 4.1.3. Deste modo, o material óxido de ferro foi utilizado na caracterização do material (seção 5), e também para medidas de respostas nos dispositivos sensor.

O eletrodo interdigitado (ID) utilizado constituído de cromo e ouro, foi fornecido pelo laboratório DINE (Grupo de Dispositivos Nanoestruturados) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com as seguintes características técnicas: *gap* $\cong 5\mu\text{m}$, área ativa aproximada de 5,5 mm^2 , mais detalhes são informados na seção 4.3.

Na etapa de sínteses em laboratório, foram utilizados: Forno programável eletronicamente, uma Centrifuga *Thermo Scientific*[®] (modelo *Heraeus Megafuge 16R*) e lavadora Ultrassônica Digital, marca *Sanders*[®] (modelo *SoniClean 2PS*).

Os equipamentos utilizados na fase de caracterizações foram: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), aparelho marca *FEI Company*[®] (modelo *Quanta 250*) e outro MEV, marca *TESCAN*[®] (modelo *VEGA3 LMU*). Assim, utilizou-se em conjunto o equipamento metalizador de amostras, marca *Balt-tec*, modelo *SCD 050 Spritter Coater*. Na fase de espectroscopia por FTIR, utilizou-se espectrômetro Marca *Parking Elmer*[®], (modelo *Spectrum Two*). Na etapa de caracterização morfológica, foi utilizado um perfilômetro marca *Bruker*[®], (modelo *DektakXT Stylus*).

4.1.1 Síntese compósito CNT/óxido de ferro

Foram usados MWCNTs, assim, primeiramente, dispersou-se em banho ultrassônico por 40 minutos 3,0 mg de CNT em 80,0 ml de tolueno, obtendo-se a solução (A). Logo a Figura 10 ilustra a sequência esquemática de preparo da solução (A), onde (a) a dispersão, (b) amostra CNT em pó e (c) representa a solução (A).

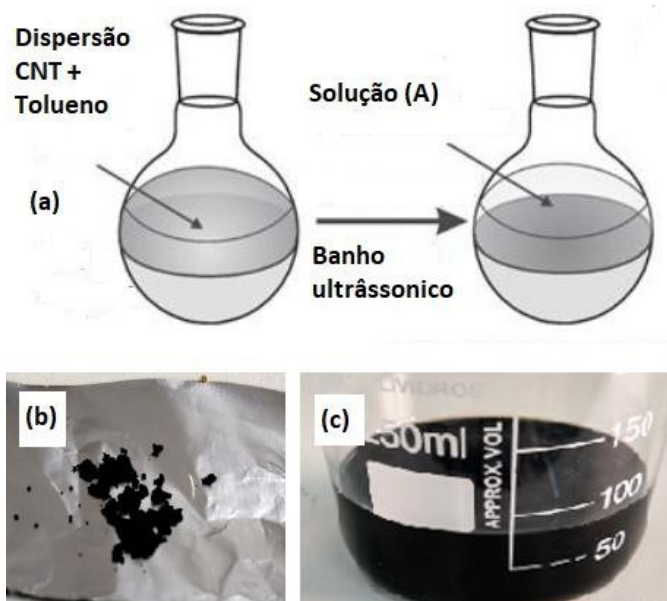


Figura 10 – (a) Representação esquemática da síntese da solução (A). (b) Amostra de CNT obtida comercialmente. (c) CNT dispersado em tolueno ou solução (A).

Na sequência, preparou-se a solução (B), dispersou-se por 40 minutos 3,0 mg de nitrato de ferro III em 80,0 ml de tolueno, obtendo-se a solução (B). A Figura 11 (a) representa o esquema dispersão, (b) o nitrato de ferro granulado e (c) o nitrato de ferro III disperso em tolueno, isto é, a solução (B).

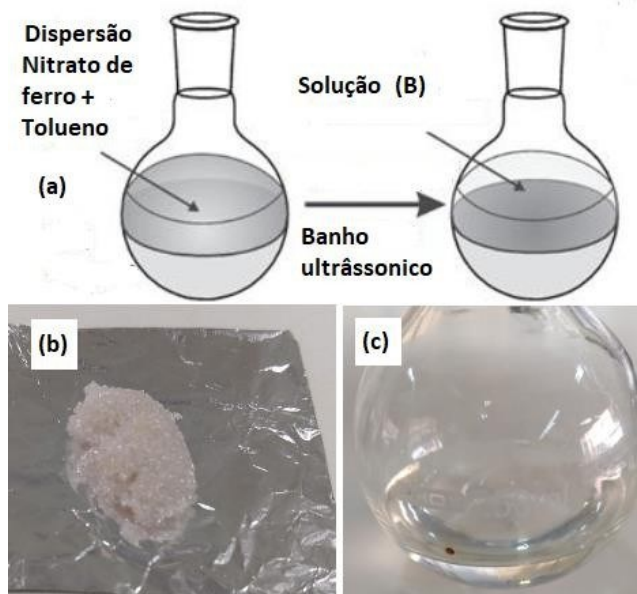


Figura 11 – Representação esquemática da síntese da solução (B). Síntese do óxido de ferro a partir do nitrato de ferro III. (b) Nitrato de ferro III. (c) Solução nitrato de ferro III disperso em tolueno.

4.1.2 Técnica de funcionalização do CNT

Neste trabalho, utilizou-se MWCNTs preenchidos com óxido de ferro, sintetizados pela técnica solvotermal^{xvi}. O método solvotérmico foi utilizado para sintetizar as amostras de α -Fe₂O₃ com solvente tolueno [98]. A síntese converteu nitrato de ferro III em α -Fe₂O₃, sendo este um composto inorgânico que está presente em recentes trabalhos relacionados com vários tipos de materiais inorgânicos, como o metal [99, 100] e pontos quânticos [101].

Dentre as várias técnicas de formação de CNTs preenchidos com diversas configurações de óxido de ferro (Fe₂O₃-CNTs), desenvolve-se a técnica solvotermal, pois tal técnica garante eficiência e grande taxa de preenchimento e foi elaborada e otimizada pelo grupo de química de materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), coordenada pelo professor e co-orientador deste trabalho, Dr. Felipe de Almeida La Porta.

Sendo esta técnica baseada na rota de síntese solvotermal em atmosfera e temperatura controladas. Considerando que o compósito CNT/óxido de ferro sintetizados, exibem propriedades otimizadas de desempenho em inúmeras aplicações em detrimento aos CNTs convencionais. Há exemplos de aplicações de (Fe₂O₃-CNTs) em dispositivos fotovoltaicos

^{xvi} Solvotermal: referente a reação heterogênea na presença de um solvente em temperatura maior que a ambiente e pressão maior que 1 atm em um sistema fechado.

[132], dispositivos eletrônicos [133], sensores eletroquímicos [80] e também características e propriedades magnéticas agregadas ao CNT por haver cristais de ferro em seu interior [134].

As características e propriedades dos CNTs são alteradas quando há a inserção de um material diferente em sua matriz, isto é, no seu interior [110–112]. Deste modo, quando CNTs preenchidos são expostos a uma atmosfera controlada, ou seja, um gás que se deseja conhecer as espécies e concentrações, pode-se afirmar que as propriedades eletrônicas desses CNTs também serão afetadas quando comparado ao CNT sem preenchimento. Logo, o estudo da presente pesquisa será realizado objetivando vislumbrar as interações entre o sensor e o gás H_2 .

4.1.3 Síntese óxido de ferro (Fe_2O_3)

Na fase de síntese, preparou-se a solução (C), sendo esta composta de 1,128 gramas de nitrato de ferro III, disperso por 40 minutos em banho ultrassônico em 80,0 ml de tolueno. Após a solução foi levada ao forno por 4 horas ($140^\circ C$, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/minuto$), em seguida feita a centrifugação e após a secagem da amostra por 12 horas em forno a 90° . O produto desta síntese foi o óxido de ferro em pó, utilizado para caracterização do material, a Figura 12 ilustra a representação esquemática desta síntese. A Figura 12 ilustra (a) a dispersão do nitrato de ferro III em tolueno, (b) nitrato de ferro III, (c) nitrato de ferro disperso em tolueno e (d) o Fe_2O_3 em pó.

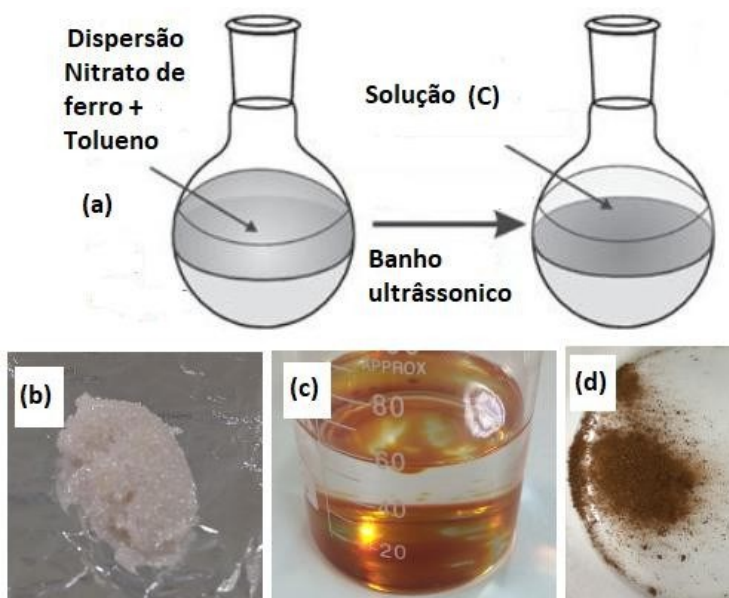


Figura 12 – Representação esquemática da síntese do óxido de ferro a partir do nitrato de ferro III. (a) dispersão do nitrato de ferro III em tolueno. (b) Nitrato de ferro III. (c) Nitrato de ferro III disperso em tolueno. (d) Óxido de ferro em pó.

4.1.4 Técnicas de Caracterização utilizadas

Na fase de caracterização por MEV, as morfologias das amostras de CNTs, óxido de ferro e materiais funcionalizados obtidos, foram investigadas por meio de análises de MEV utilizando um aparelho marca *FEI Company*[®] (modelo *Quanta 250*), em colaboração com Sr. Paulo Ricardo (UEM). As amostras foram revestidas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro, deixando-as condutoras, permitindo a sua visualização no MEV. As imagens de MEV foram obtidas aplicando uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 10-15 kV. A Figura 13 ilustra o equipamento metalizador e a Figura 14 representa o equipamento de MEV do grupo de estudos da UEM.

Deste modo, também foram feitas imagens de MEV, em colaboração com o Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, sendo os responsáveis: Camila Inagaki e Prof. Aldo, o equipamento utilizado nesta etapa foi um MEV, marca *TESCAN*[®] (modelo *VEGA3 LMU*), conforme Figura 15.



Figura 13 – Equipamento metalizador de amostras, marca *Balt-tec*, modelo *SCD 050 Spritter Coater*.

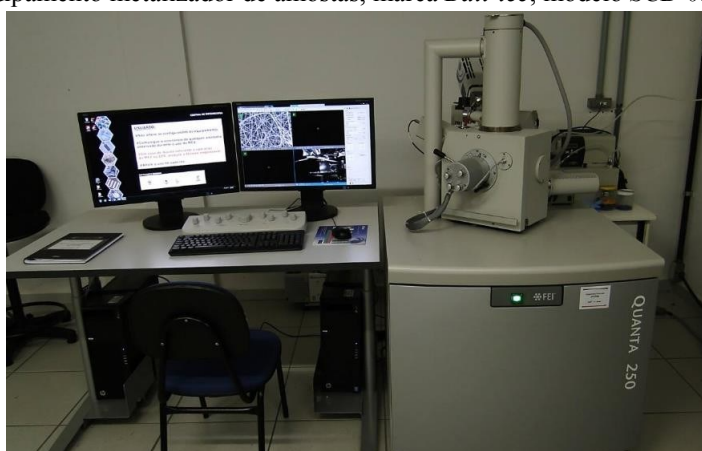


Figura 14 – Imagem Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca *FEI Company*, modelo *Quanta 250*, UEM.

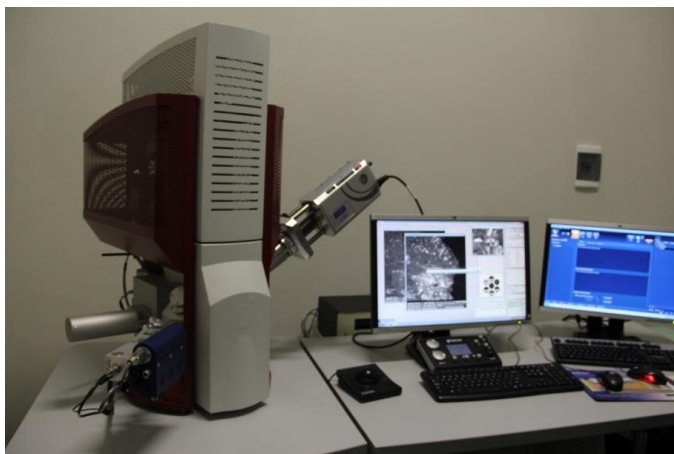


Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca *TESCAN*[®] (modelo *VEGA3 LMU*) - UFPR.

Na fase de caracterização por FTIR, utilizou-se um espectrômetro Marca *Parking Elmer*[®], (modelo *Spectrum Two*), conforme Figura 16.



Figura 16 – Equipamento Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A caracterização mecânica dos substratos foi feita por um perfilômetro marca *Bruker*[®], (modelo *DektakXT Stylus*). As especificações técnicas deste equipamento são: translação XY manual: 101,6 x 101,6 mm (4 x 4 polegadas) de translação XY, nivelamento manual, espessura máxima da amostra: 50 mm, comprimento máximo da varredura: 55 mm, diâmetro da ponteira da agulha: 2 microns. A Figura 17 ilustra o perfilômetro utilizado nesta pesquisa.



Figura 17 – Perfilômetro de contato marca Bruker®, modelo *DektakXT Stylus*.

4.2 Metodologia

Nesta pesquisa foram feitas as seguintes sínteses: Primeiramente preparou-se a solução (A) com CNT e tolueno. Em seguida, preparou-se a solução (B), com nitrato de ferro III e tolueno e a solução (C), conforme Tabela 1. As soluções (A) e (B) foram misturadas nas proporções indicadas na Tabela 2. E a solução (C), composta de nitrato de ferro III e tolueno, tendo como produto após síntese, o óxido de ferro (em pó), assim, utilizou-se tal amostra para caracterizar o material e para medidas no dispositivo sensor. Para o melhor entendimento das sínteses realizadas nesta pesquisa, a Figura 13 ilustra a representação esquemática das rotas de sínteses e Tabelas 1 e 2 informa as proporções de cada substância.

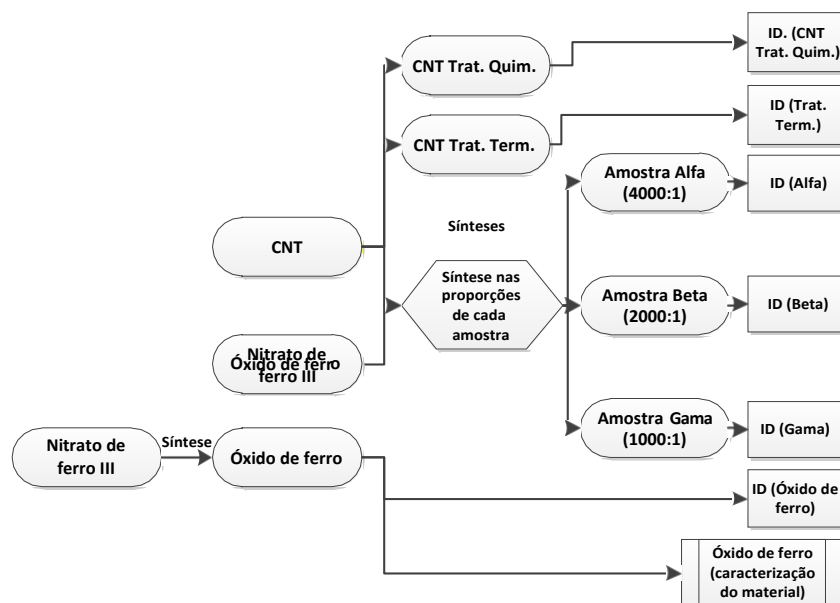


Figura 18 – Representação esquemática das sínteses realizadas.

Ambas as soluções (soluções (A) e (B)) foram dispersadas em banho ultrassônico, por 40 minutos, obtendo soluções uniformes, conforme Figuras 14. A Lavadora Ultrassônica Digital utilizada foi, da marca Sanders® (modelo *SoniClean 2PS*), a Figura 15 ilustra essa Lavadora.

Tabela 1 – Resumo síntese iniciais.

<i>Solução</i>	<i>Reagente 1</i>	<i>Reagente 2</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo de síntese</i>
<i>A</i>	<i>80 mL tolueno</i>	<i>3,0 mg CNT</i>	<i>Reagente (A)</i>	<i>4h:00min</i>
<i>B</i>	<i>80 mL tolueno</i>	<i>3,0 mg de nitrato de ferro III</i>	<i>Reagente (B)</i>	<i>4h:00min</i>
<i>C</i>	<i>80 mL tolueno</i>	<i>1,128 g nitrato de ferro III</i>	<i>Óxido de ferro</i>	<i>4h:00min</i>

Após o preparo das soluções (A), (B) e (C), sintetizou-se as amostras Alfa, Beta e Gama. Nas proporções dos Reagentes (A) e (B): 4000/1, 2000/1 e 1000/1, isto é, 4000 partes do Reagente (A) em 1 parte do Reagente (B). Conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo sínteses secundárias.

<i>Amostras</i>	<i>Proporção Reagentes A/B</i>	<i>Reagente (A)</i>	<i>Reagente (B)</i>	<i>Tempo de síntese</i>
<i>Alfa</i>	<i>4000/1</i>	<i>80,0 mL</i>	<i>0,02 ml</i>	<i>4h:00min</i>
<i>Beta</i>	<i>2000/1</i>	<i>80,0 mL</i>	<i>0,04 ml</i>	<i>4h:00min</i>
<i>Gama</i>	<i>1000/1</i>	<i>80,0 mL</i>	<i>0,08 ml</i>	<i>4h:00min</i>

A representação esquemática das sínteses das amostras Alfa, Beta e Gama é ilustrada na Figuras 18.

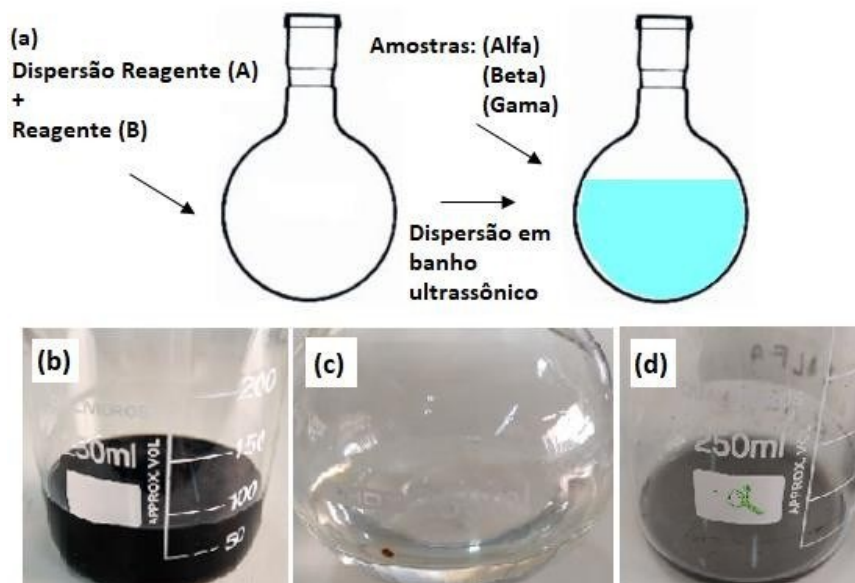


Figura 19 – (a) Representação esquemática da síntese da amostra Alfa, Beta e Gama. (b) Reagente (A). (c) Reagente (B). (d) amostra Alfa.

Continuando a rota de síntese, colocou-se as amostras: Alfa, Beta e Gama no Reator Autoclave (Figura 21), aquecendo-as por aproximadamente 4 horas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, até atingir 140°C , em forno (Figura 17). Em seguida, resfriou-se as soluções a temperatura ambiente, após as soluções foram centrifugadas por 10 minutos a 13000 RPM (rotações por minutos) em uma Centrifuga *Thermo Scientific*[®] (modelo *Heraeus Megafuge 16R*), como ilustra a Figura 18. Para finalizar, as amostras foram levadas ao forno, secando-as por 24 horas a 90°C , obtendo as amostras Alfa, Beta e Gama. A solução (C) de nitrato de ferro III mais tolueno, passou por esta mesma rota de síntese. Logo, obtendo-se a substância $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conforme Figura 12 (d).



Figura 20 - Lavadora ultrassônica digital, marca *Sanders*[®], modelo SoniClean 2PS.

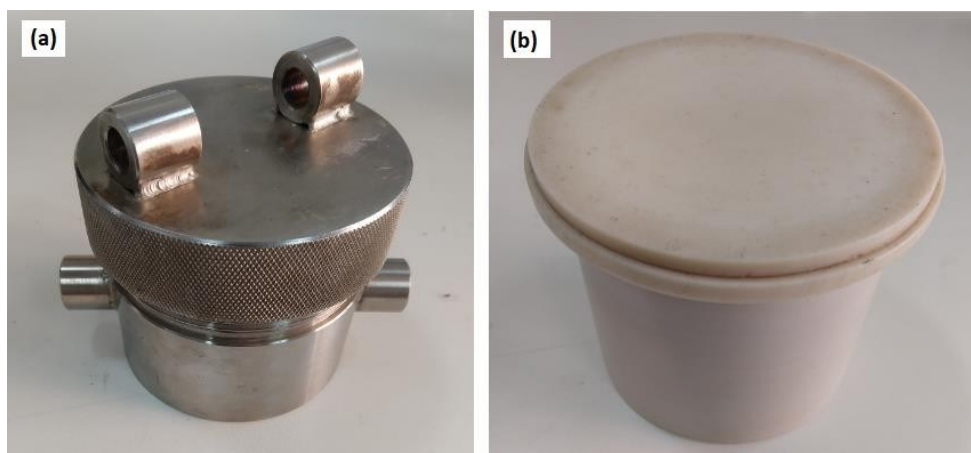


Figura 21 – Reator de síntese soltermal Autoclave. (a) recipiente em inox. (b) recipiente interno em teflon.



Figura 22 – Forno programável eletronicamente.



Figura 23 – Centrífuga *Thermo Scientific*[®] (modelo *Heraeus Megafuge 16R*).

Os CNTs foram submetidos a tratamento químico, seguindo a metodologia: 0,100 gramas dos CNTs em uma solução de ácido nítrico 65% a 120°C, agitou-se magneticamente com rotação de 600 RPM durante quatro horas [138]. Após os CNTs foram filtrados a vácuo e lavados com 500 mL de água ultrapura. Em seguida, foram secados em estufa a 100°C por 24 horas. Os CNTs tratados quimicamente foram denominados CNT Tratado Quimicamente (CNT-TQ). O tratamento químico com ácido introduz funções ácidas nos nanotubos de carbono, sendo possível identificá-los através da espectrofotometria de (FTIR).

De modo que, o tratamento térmico de calcinação ocorreu a 500°C durante 120 minutos, seguido por resfriamento ao ar [138], para diminuir os defeitos apresentados na estrutura nos CNTs. Tal tratamento se deu em forno Novus, (modelo *n1040*). Os CNTs assim tratados foram denominados CNT Tratado Termicamente (CNT-TT). Estes também foram analisados por FTIR.

4.3 Eletrodos Interdigitados (IDs)

No presente trabalho foi utilizado IDs fornecidos pelo laboratório DINE (Grupo de Dispositivos Nanoestruturados) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), sintetizados pelo pesquisador Marcelo Eising. Tais dispositivos são constituídos de cromo (Cr) e ouro (Au), metalizados sobre substrato de vidro, pela técnica *sputtering*^{xvii}.

Em primeiro aspecto, é feita a preparação do substrato do ID. Para isso utilizou-se o vidro comum, em função do baixo custo e à facilidade de manuseio do mesmo. Sendo assim, o substrato é submetido a um procedimento de limpeza em solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio a temperatura de 100°C por 30 minutos.

Após isso, o substrato estava pronto para a deposição dos filmes metálicos por evaporação térmica. Considerando que é possível obter várias geometrias de IDs por diferentes métodos. A representação esquemática para produção do ID é ilustrada na Figura 19.

^{xvii} *sputtering*: Método de recobrimento de uma superfície por um material a partir da técnica de pulverização catódica.

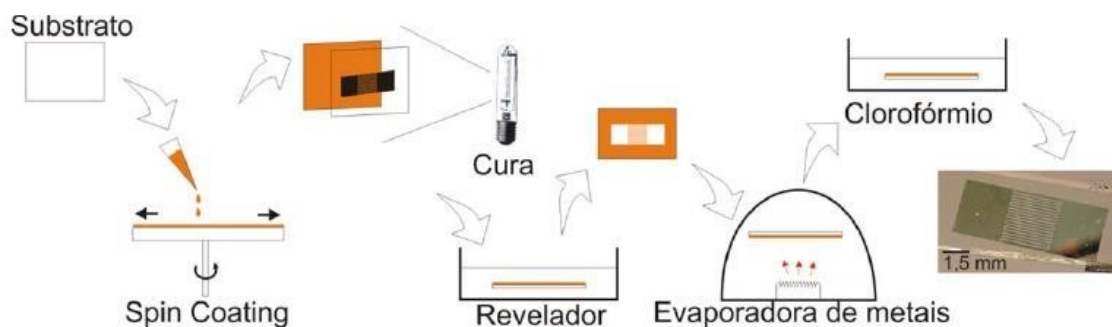


Figura 24 – Representação esquemática do processo de produção dos IDs, a imagem final representa o eletrodo pronto. Adaptada de [65].

Este tipo de ID, são sintetizados através da técnica de fotolitografia, tal técnica é desenvolvida por seis etapas:

- i) Deposição de foto-resiste negativo (*Aldrich*[®] 65179-6) pela técnica de *spin coating*^{xviii} sobre o substrato de vidro a rotação de 1000 rpm, formando um filme distribuído homogeneamente com espessura média de 400 μm (aferido por perfilômetria em equipamento *Dektak*[®]);
- ii) Em seguida, é feito um tratamento térmico a 82°C e uma máscara é imprimida em fotolito comercial com a geometria almejada dos eletrodos, assim, posiciona-se sobre o substrato com o foto-resiste;
- iii) Continuando, o substrato protegido pela máscara é exposto a luz branca com intensidade de 10 mW/cm^2 , por 10 segundos objetivando realizar a cura através de radiação ultravioleta;
- iv) Dando sequência, é feito um tratamento térmico à 110°C, a lâmina com o foto-resiste curado é imersa no líquido revelador (*Aldrich*[®] 65178-8) por um período de 1 minuto.
- v) Continuando, faz-se a inspeção visual do foto-resiste na qual se deseja obter os contatos metálicos, o substrato é lavado por várias vezes com álcool isopropílico, e assim a lâmina é preparada para evaporação do metal;
- vi) Para finalizar, após a evaporação dos contatos metálicos, deixa-se lâmina imersa em clorofórmico, a temperatura de 60°C objetivando remover o foto-resiste e o metal

^{xviii} *spin coating*: do inglês, cobrir por centrifugação. Técnica comumente utilizada para recobrimento de superfícies por polímeros.

presente nos locais desejados. Desse modo, o metal resultante sobre a lâmina formará a geometria almejada.

As características técnicas do (ID) são: $gap \cong 5\mu m$, área ativa $\cong 5,5 mm^2$, espessura da camada de cromo $\cong 25 nm$ e espessura da camada de ouro $\cong 50 nm$. Assim, conforme Figura 20, a área transparente é a base de vidro e a área escura é constituída de cromo o ouro.

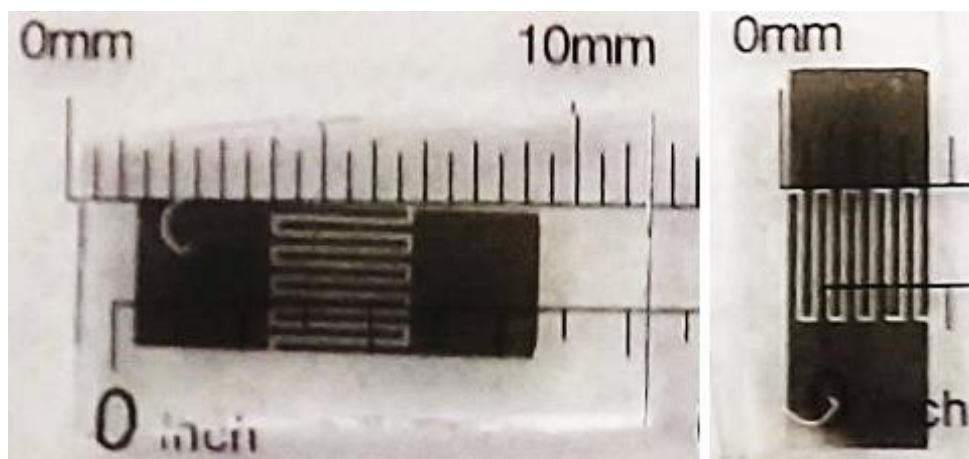


Figura 25 – Eletrodo Interdigitado (ID) de cromo e o ouro.

4.3.1 Deposição e Montagem

Nesta etapa, primeiramente fez-se a deposição sobre o ID, para posterior executar a montagem na câmara de análise dos gases, seguindo os passos:

- I- Depositou-se através da técnica de *spray*, as amostras: CNT, CNT-TQ, CNT-TT, óxido de ferro, Alfa, Beta e Gama sobre cada ID. Os parâmetros de deposição foram: 0,03 miligramas de cada amostra foi dispersada por banho ultrassônico em 10 mililitros de tolueno. Em seguida, utilizou-se aerógrafo com vazão de ar a 20 psi de pressão para deposição. O ar atmosférico, após sair do reservatório do compressor, passou por filtro coalescente, para remover a umidade;
- II- Após a deposição, secou-se as amostras em estufa a 90°C, por 24h, assim, montou-se os IDs na sonda de análise de gases;
- III- Em seguida, realizou-se as medidas de resistividade elétrica, com cada um dos IDs depositados com os respectivos materiais.

A Figura 26 representa o esquema de deposição das amostras, sobre os IDs. A Figura 26: (a) ilustra o ID sem material depositado, (b) a caneta aerógrafo utilizada na deposição das amostras e (c) o ID após a deposição do material.



Figura 26 – Representação esquemática de deposição do filmes. (a) ID sem deposição. (b) caneta aerógrafo. (c) ID depositado.

4.4 Fabricação do Dispositivo e Sistema de Caracterização

Afim de analisar e mensurar a resistência elétrica do sensor, com os respectivos tipos de amostras depositadas. Ou seja, relacionar as proporções de aplicações de CNT/óxido de ferro com as mudanças de sensibilidade, resistividade, tempo de reposta e tempo de recuperação do sensor em estudo. Montou-se o sistema de caracterização que será descrito a seguir.

O sistema de caracterização é alimentado por duas entradas de gás, uma para o hidrogênio (H_2) e outra para o gás base (ar atmosférico) proveniente do compressor. O fluxo do gás H_2 passa através do fluxômetro analógico, marca *Aalborg*[®] e o gás atmosférico pelo fluxômetro analógico, marca *Oxigel*[®] (modelo 2-100-0303). O gás base passa por um filtro coalescente, para remoção da umidade. Estes dois fluxos chegam até o sensor, por uma conexão do tipo T (em bronze), no interior desta conexão fica instalada a sonda. O sistema de exaustão dos gases fica interligado a parte externa do laboratório.

A sonda, conforme ilustra a Figura 27, tem o papel de obter informações dos gases. A sonda é constituída de um adaptador tipo rosca com quatro conectores elétricos independentes, e estes conectores são isolados por material em gesso. Deste modo, dois conectores elétricos interligam-se a resistência elétrica responsável pelo aquecimento do sistema, dois conectores com o sensor, enquanto que o termopar tem sua ligação elétrica original para preservar as medidas deste equipamento. A sonda é conectada eletricamente com o software de monitoramento através de conectores tipo Pino.

As medições foram realizadas por um multímetro de bancada, marca *Tektronix*[®] (modelo *DMM 4020 5-1/2*), como ilustra a Figura 28, sendo usado na função de resistência elétrica duas pontas. O responsável pelo aquecimento do sistema, foram dois resistores elétricos de 10 Ohms e 5 W. A potência foi fornecida à resistência elétrica por uma fonte de energia marca *Keithley*[®] (modelo *2231A-30-3, TRIPLE CHANNEL DC POWER SUPPLY*), como mostra a Figura 29. A temperatura foi mensurada por um termopar tipo K. O sistema foi monitorado por um dispositivo *National Instruments*[®] (modelo *2016*). Assim, a temperatura e resistência foram controlados através do software desenvolvido em linguagem *LabView*[®], programado pelo professor Dr. Carlos Eduardo Cava.

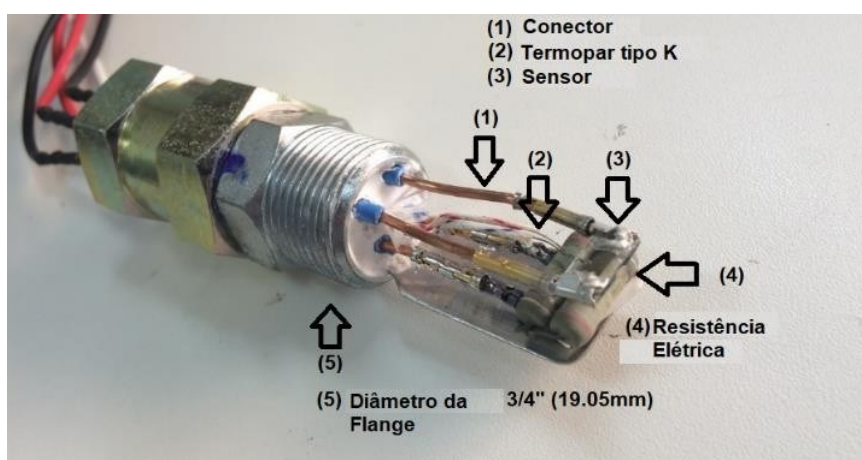


Figura 27 – Sonda do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados.



Figura 28 – Multímetro de bancada Marca *Tektronix*[®], modelo *DMM 4020 5-1/2*.



Figura 29 – Fonte de energia marca *Keithley*[®], modelo 2231A-30-3, *TRIPLE CHANNEL DC POWER SUPPLY*.

Com objetivo de medir a tensão aplicada (V) e corrente elétrica (I), o dispositivo aplica tensão em um dos contatos, e o outro contato está ligado em série com o amperímetro para mensurar a corrente. Deste modo, utilizou-se um amperímetro da marca *Keithley*[®] (modelo 2231A-30-3, *TRIPLE CHANNEL DC POWER SUPPLY*). A temperatura foi mensurada por um termopar tipo K; os valores foram medidos através do equipamento *National Instruments*[®] (modelo 2016).

A conexão entre o termopar e o computador foi estabelecida por um *Data Logger*, marca *National Instruments*[®] (modelo *TC01*). Assim, a interface de controle de todos os equipamentos foi feita pelo software em linguagem *LabView*. Todo sistema está interligado ao computador por conectores tipo *Universal Serial Bus* (USB). Os parâmetros, como por exemplo: a tensão aplicada, tempo de medida foram feitas por um software em linguagem *LabView*. Toda a programação do software foi desenvolvida pelo professor e orientador desta pesquisa, Dr. Carlos Eduardo Cava.

A fabricação dos dispositivos e do sistema de caracterização de sensores foi dividida em um processo através de três etapas: primeiramente, com a montagem dos IDs, posteriormente com a síntese e deposição dos filmes de CNT/óxido de ferro sobre estes IDs, e com a adaptação do sistema de caracterização, que envolveu a construção da sonda suporte para o sensor, a adaptação do cilindro para mistura de gases e a construção da câmara para medidas em baixo fluxo. Estes processos são descritos a seguir.

O dispositivo de caracterização de sensores foi produzido como parte desta pesquisa de mestrado. Tal equipamento consiste de tubulações pneumáticas produzidas a partir do Tubos em Poliuretano (TPU) com diâmetro de 8 mm, fluxômetros analógicos, fonte aplicadora de

tensão e multímetro. De modo que, a sonda de análise dos gases, é constituída de termopar tipo K, resistência elétrica e o sensor.

As concentrações do gás base foi controlado pelo fluxômetro analógico, marca *Oxigel*[®] (modelo 2-100-0303), este mesmo gás passou por processo de secagem através de um filtro coalescente. O gás H₂, em análise foi controlado pelo fluxômetro analógico, marca *Aalborg*[®]. A Figura 30 ilustra a representação esquemática do sistema de caracterização de sensores. A Figura 31 demonstra o sistema de caracterização de sensores.

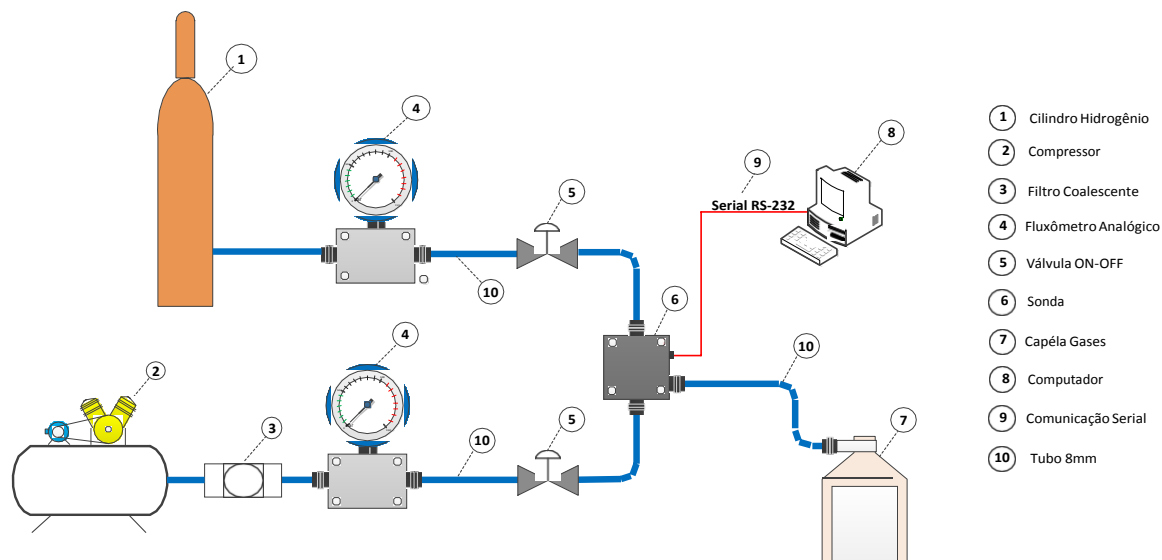


Figura 30 – Representação esquemática do sistema de caracterização de sensores.

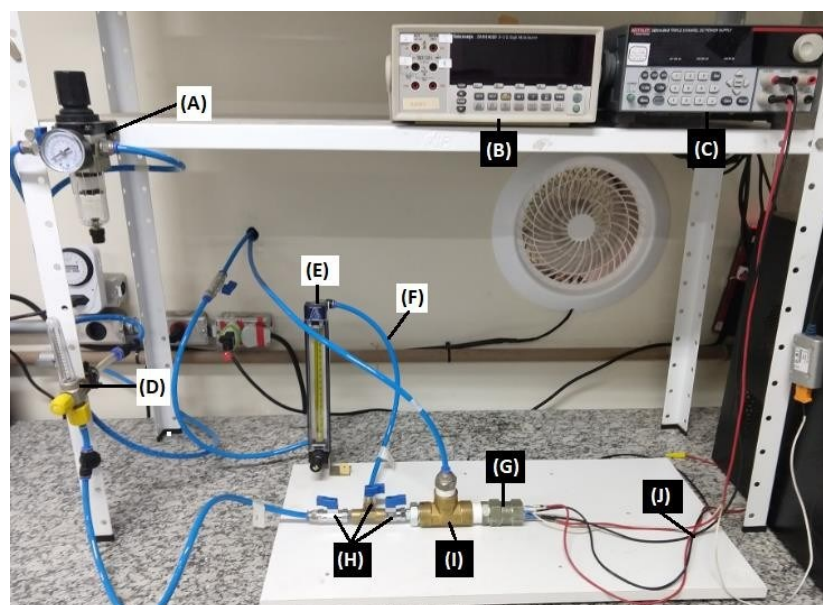


Figura 31 – Imagem sistema de caracterização de gases (A) filtro coalescente, (B) Multímetro de bancada, (C) Fonte de energia, (D) Fluxômetro ar, (E) Fluxômetro do gás, (F) Tubo 8mm, (H) Válvulas de controle, (I) Conexão T em bronze, (G) Sonda, (J) Comunicação sonda ao software.

4.5 Respostas para o gás hidrogênio

Para caracterização elétrica dos filmes, utilizou-se a temperatura de operação em 160°C, pois de acordo com a literatura e testes em laboratório, pode-se encontrar uma melhor taxa de resposta em valores próximos de 140°C e 160°C [139], assim, monitorou-se a resistência elétrica do dispositivo, com a passagem de fluxo de ar e fluxo ar mais o gás H₂, a corrente elétrica no sensor foi ajustada em 200,0 mA. O sistema foi aferido a fim de garantir a quantidade de fluxo de ar e fluxo de gás H₂ fosse monitorada, os tempos de exposição ao gás foram controlados por cronômetro no próprio computador do sistema. As medidas foram realizadas com ar seco, controladas por válvulas e fluxômetros, as conexões e foram dispostas de modo que o fluxo de ar/gás não chegasse a sonda com fluxo turbulento, garantindo um fluxo laminar, e conseqüentemente um comportamento elétrico estável no dispositivo sensor.

As medidas no sistema, foram realizadas com fluxo de gás base (ar seco) em 4 L/min, durante 5 minutos (300 segundos), e fluxo de gás H₂ em 2 L/min, por 5 minutos (300 segundos). Todas as medições foram realizadas a temperatura de 160°C, assim obteve-se os valores das Respostas (R) de cada sensor, a partir do cálculo da relação entre os valores das resistências elétricas em fluxo de gás base (ar seco) e fluxo de gás base mais gás H₂, resultando na Equação 11, que representa o percentual de aumento de resistência elétrica:

$$R = \left(\frac{Res.-R0}{R0} \right) * 100 \quad (11)$$

Onde:

R = Resposta em percentual;

Res. = O maior valor da resistência elétrica registrada em fluxo de gás base mais gás H₂;

R0 = O menor valor da resistência elétrica registrada em fluxo de gás base.

Considerando que se registrou três ciclos de medições para cada dispositivo sensor, respeitando o tempo de resposta (5 minutos) e tempo de reversibilidade (5 minutos). O valor utilizado como resultado é a média simples para cada dispositivo, de igual modo para os tempos de reposta e tempos de reversibilidade, sendo estes tempos, calculados a partir de 90% dos valores das respostas relativos aos momentos de mudança de fluxo (ar e ar mais H₂). Escolheu-se o valor de 90% como parâmetro, em virtude de à resposta e à recuperação variar rapidamente no início, e variar lentamente próximo ao estado de saturação, ou equilíbrio [140].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos e as discussões para os filmes de CNT e óxido de ferro e os compósitos de CNT/óxido de ferro aplicados nos dispositivos sensor de gás.

5.1 Deposição das amostras nos IDs

As amostras de CNT, CNT-TT, CNT-TQ, Alfa, Beta, Gama e óxido de ferro foram depositadas sobre os IDs pela técnica de *spray*, após deposição, os IDs apresentaram as seguintes morfologias, como observado na Figura 32.

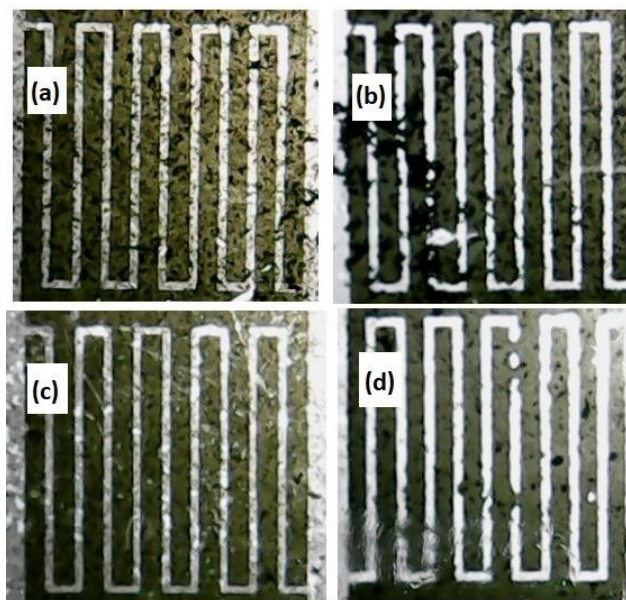


Figura 32 – Imagens dos IDs com as respectivas deposições das amostras: (a) CNT, (b) Alfa, (c) Beta e (d) Gama.

5.2 Análise da morfologia por MEV

As micrografias de MEV foram obtidas das amostras de CNT, Alfa (4000/1), Beta (2000/1), Gama (1000/1), nas proporções de (CNT/óxido de ferro) respectivamente e a amostra de Fe_2O_3 , evidencia a formação dos filmes e sua morfologia. Estes filmes foram depositados por *spray*, sobre os substratos de vidro.

As imagens de MEV da Figura 33 mostram o CNT depositado sobre o vidro, com magnificações de (a) 20000 vezes e (b) 30000 vezes.

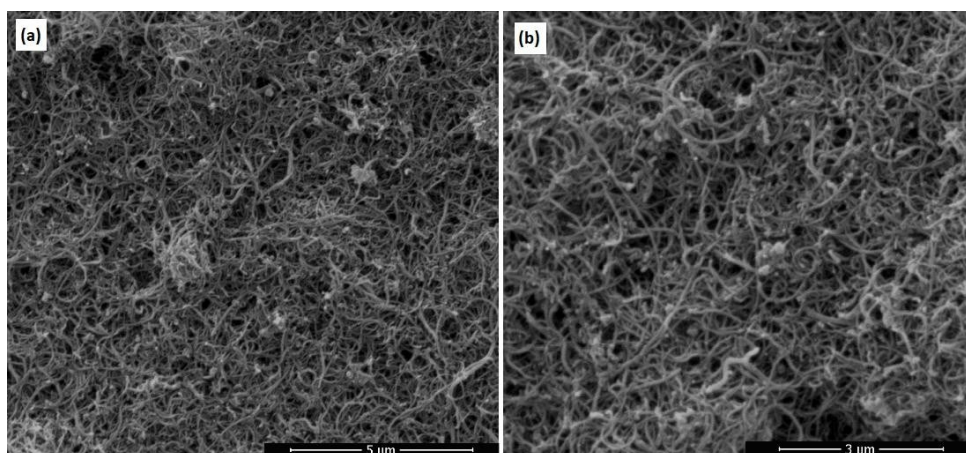


Figura 33 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). (a) filme de CNT depositado somente sob substrato de vidro com magnificação de 20000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes.

A caracterização por MEV indica a formação morfológica desse CNT, possibilitando uma análise preliminar sobre a morfologia e distribuição do material. Tais imagens ilustram um filme de deposição espesso e denso de CNT sobre o substrato de vidro. Assim, verifica-se uma estrutura de material homogêneo e fibroso. Observou-se com auxílio do software *Imagem J*[®], o percentual da fração de área (porosidade) do filme da amostra (CNT), sendo que está apresentou porosidade igual a 55,34%.

A Figura 34 ilustra a imagem de MEV da amostra Alfa, com magnificações de (a) 15000 vezes, (b) 30000 vezes da amostra Alfa. De maneira geral, a deposição sobre o substrato mostrou-se bem dispersa, confirmado pela imagem de MEV. A partir da micrografia da amostra Alfa, obteve-se a porosidade deste filme, obtendo-se uma fração de área para esta amostra na ordem de 63,2%.

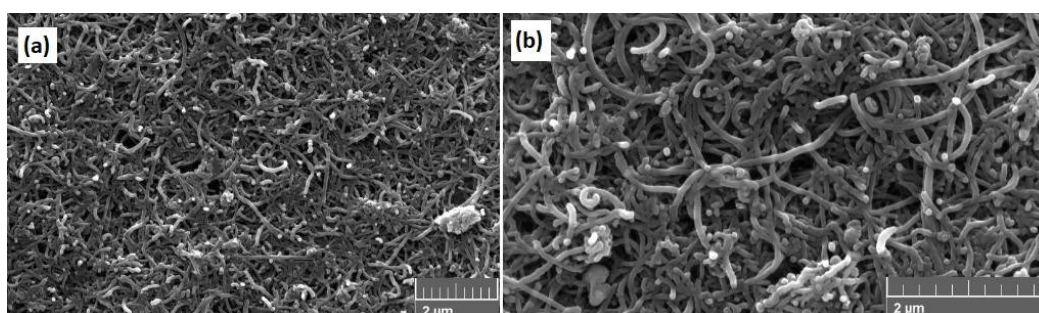


Figura 34 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Alfa, funcionalização 4000/1, com magnificação de 15000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Alfa.

A Figura 35 ilustra a imagem de MEV da amostra Beta, com magnificações de (a) 20000 vezes, (b) 30000 vezes da amostra Beta.

A imagem de MEV, evidenciou uma deposição aglomerada sobre o substrato, atribuído a maior espessura do filme de deposição de CNTs. Em estudo da micrografia do filme da amostra Beta, observou-se uma porosidade na ordem de 85,01%, sendo esta, a amostra a que apresentou a maior porosidade.

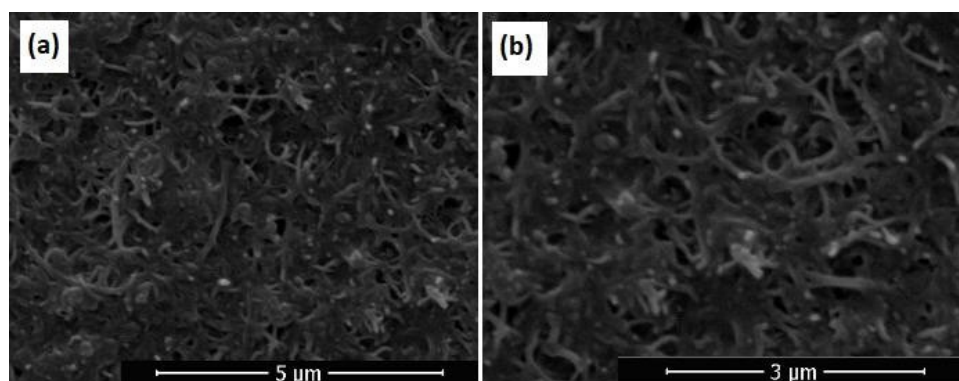


Figura 35 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Beta, funcionalização 2000/1, com magnificação de 20000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Beta.

A Figura 36 ilustra a imagem de MEV da amostra Gama, com magnificações de (a) 15000 vezes, (b) 30000 vezes da amostra Gama.

A imagem de MEV, confirmou a morfologia com boa dispersão (sem material aglomerado) do CNT sobre o substrato, é perceptível outras estruturas cilíndricas esbranquiçadas, podem ser vistas nas imagens, correspondendo ao efeito de revestimento de pontas dos CNT. No estudo da micrografia do filme da amostra Gama, obteve-se um percentual de porosidade na ordem de 67,43%.

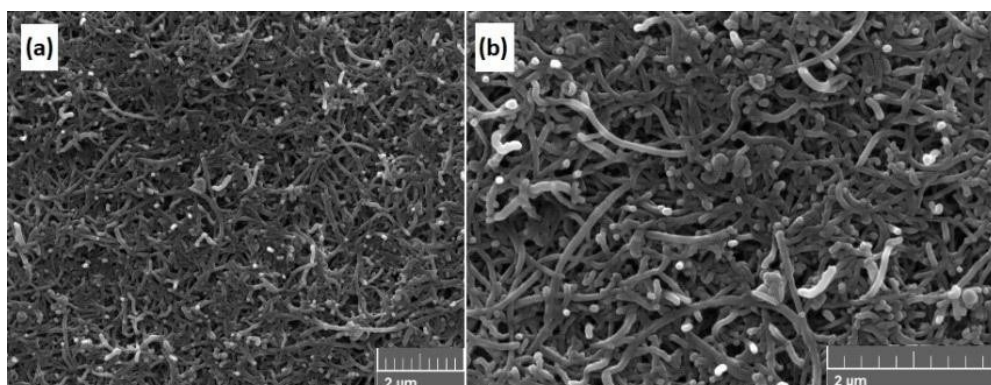


Figura 36 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Gama, funcionalização 1000/1, com magnificação de 15000 vezes. (b) imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Gama.

A Figura 37 ilustra a micrografia de MEV da amostra coberta com Fe_2O_3 , com magnificações de (a) 10000 vezes, (b) 30000 vezes.

A imagem de MEV, confirmou a morfologia do Fe_2O_3 depositado sobre o substrato de vidro, como pode ser visto na estrutura dos cristais, baseados em óxido de ferro, é observado uma morfologia homogênea da amostra, não é possível a observação das partículas individuais na imagem (a). Na micrografia da imagem (b), observa-se que a amostra apresentou partículas, que pode ser estimado o tamanho médio do diâmetro, na ordem de $4\mu\text{m}$, comparado com o fator de escala fornecido pelo microscópio. A diferença no tamanho das partículas da hematita na amostra, pode ser interpretado como sendo o resultado do menor ou maior grau de conversão de nitrato de ferro III em óxido de ferro, respectivamente.

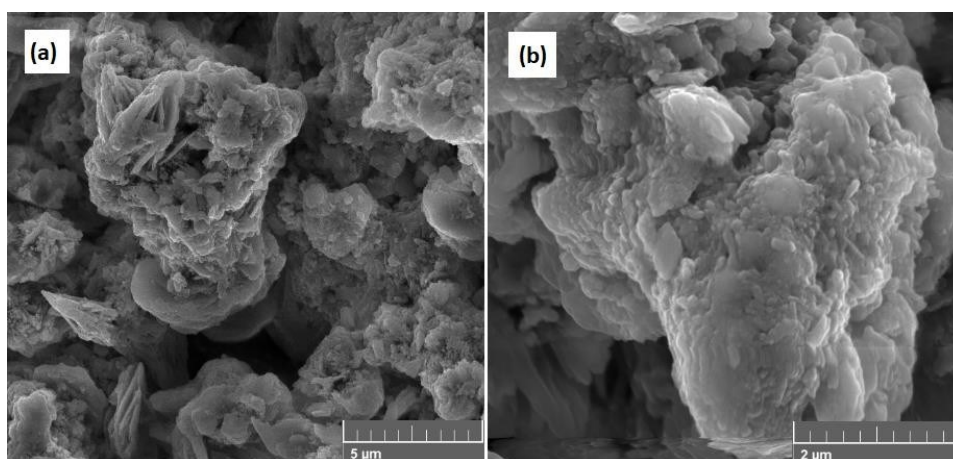


Figura 37 – Imagem Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Filme da amostra Fe_2O_3 , com magnificação de 10000 vezes. (b) Imagem com magnificação de 30000 vezes da amostra Fe_2O_3 .

5.3 Espectroscopia FTIR

Nesta seção, observa-se os espectros de FTIR das amostras de CNT, CNT-TQ, CNT-TT, óxido de ferro e materiais funcionalizados (Alfa, Beta e Gama). Os espectros dos CNTs exibem várias bandas características em 1720 e 1650 cm^{-1} [145–148].

As principais diferenças entre as moléculas dos espectros (Figura 38), há alguns picos diferem em existência e intensidade. Todos os espectros apresentaram pico na região de 3470 cm^{-1} , referente a ligação O-H [145]. O CNT e CNT-TQ evidenciou banda em 2976 cm^{-1} , inferindo ligação C-H [146]. Após tratamento com ácido nítrico ou de calcinação, o espectro de CNT-TQ não evidenciou banda em 2362 cm^{-1} , atribuído ao grupo O-H.

As bandas nas regiões de 1765 a 1720 cm^{-1} , caracterizam ligação C=O [147], as absorções nas regiões de 1650 a 1554 cm^{-1} , são atribuídos a estiramento C=C [148], referente às duplas ligações dos carbonos sp^2 presentes na estrutura que não possuam simetria, isto é, apresentam defeitos. Tais picos são observados nas três moléculas de CNTs.

Observa-se bandas relevantes nas regiões entre 1388 a 1255 cm^{-1} , inferindo o alongamento C-H. Absorções nas regiões de 1175 a 1088 cm^{-1} , corresponde a ligação C-O, presente nas moléculas de CNT-TQ e CNT-TT [149]. No caso do CNT-TT, há bandas similares ao CNT-TQ. Porém alguns picos se diferenciam por intensidade e apresentarem deslocamentos [148], como observado na Figura 38.

A partir do espectro da Figura 39, referente as moléculas CNT e materiais funcionalizados, observa-se a presença de bandas relevantes em 3450 cm^{-1} , atribuídos ao alongamento O-H, 2960 cm^{-1} , inferindo o alongamento C-H, nos materiais CNT e amostra Alfa, é evidente o pico em 2357 cm^{-1} , caracterizando o estiramento O-H, bandas nas regiões de 1646 e 1527 cm^{-1} presentes na amostra Gama e CNT, corresponde ao estiramento vibracional e de C=O, [150, 151, 153–155] e banda na região de 917 cm^{-1} , atribuído a ligação com vibração de flexão (Fe-O) [147, 156].

No espectro das moléculas de CNT, Alfa, Beta e Gama, mais precisamente na amostra de CNT, confirma-se as bandas em 3450 cm^{-1} , inferindo o estiramento de (O-H) e na região de 2960 cm^{-1} , correspondente C-H. Nas moléculas de CNT e Gama, evidenciou-se pico relevante na região 2357 cm^{-1} , associado ao estiramento de O-H, em 1646 e 1572 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento vibracional C=O. Evidenciou-se banda em 1258 cm^{-1} na amostra de CNT, caracterizando ligação C-H. Nas moléculas Alfa, Beta e Gama notou-se pico em 917 cm^{-1} , corresponde a ligação Fe-O com vibração de dobramento [150, 151, 153–155, 157].

O espectro das moléculas de óxido de ferro, Alfa, Beta e Gama é representado pela Figura 40. Nota-se pico relevante em 3120 cm^{-1} , atribuído a vibração de estiramento O-H, no material óxido de ferro. Nas moléculas de Fe_2O_3 e Gama, observa-se pico em 2357 cm^{-1} , associado ao estiramento de O-H a partir do COOH fortemente ligado a hidrogênio. Evidencia-se banda em 1527 cm^{-1} , caracterizado por estiramento vibracional C=O. Nota-se pico relevante na molécula de óxido de ferro na região de 1390 cm^{-1} , caracterizado por C=C. Observa-se pico pouco intenso na região de 917 cm^{-1} , atribuídos a ligação com vibração de flexão nas moléculas Alfa, Beta e Gama. Na molécula de óxido de ferro apresentou-se bandas relevantes em 890 e 560 cm^{-1} , correspondentes a ligação Fe-O. Confirmou-se pico intenso em 2357 cm^{-1} , no espectro da molécula Gama e pico na mesma região da molécula de óxido de ferro [157, 158].

A partir das bandas nas regiões de 890 e 560 cm^{-1} , confirmou-se a substância $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, isto é, o óxido de ferro na fase alfa [140, 151].

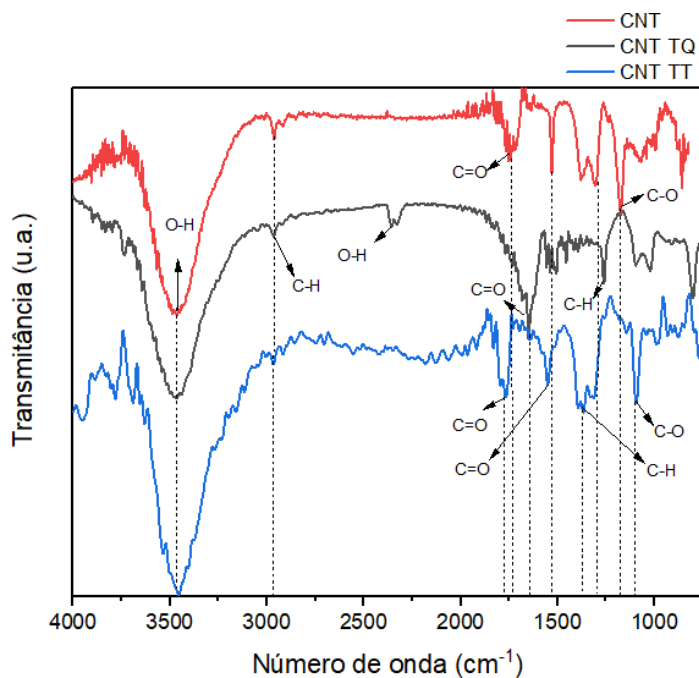


Figura 38 – Espectro FTIR das amostras de CNT, CNT-TQ e CNT-TT.

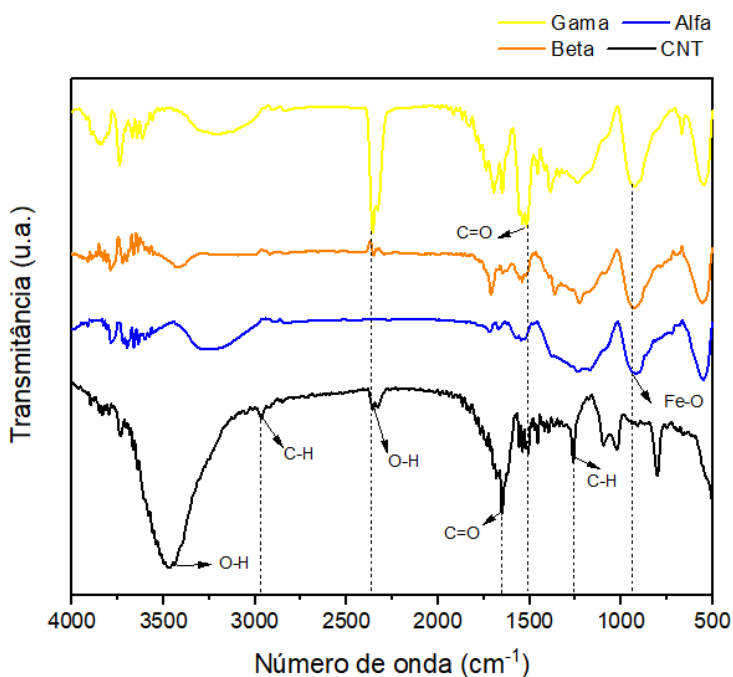


Figura 39 – Espectro FTIR amostras Gama, Beta, Alfa e CNT.

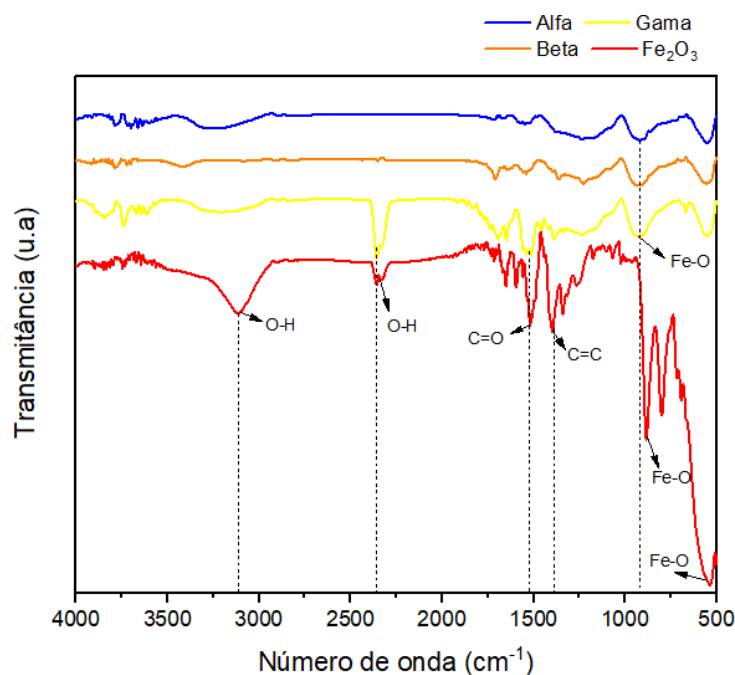


Figura 40 – Espectro FTIR amostras Alfa, Beta, Gamae e α -Fe₂O₃.

5.4 Resultados caracterização morfológica

Os resultados obtidos da rugosidade média, rugosidade quadrática e espessura média dos filmes são ilustrados na Tabela 3. Observou-se uma rugosidade média do filme da amostra Gama igual a 50,58 μm , e espessura média de 29,60 μm , sendo esses os maiores valores encontrados. Os menores valores observados para a rugosidade média e espessura média do filme, foi encontrado na amostra de óxido de ferro, com valor igual a 0,04 μm e 0,06 μm respectivamente. Assim, a caracterização por perfilômetria mostrou-se extremamente relevante, confirmando com precisão a rugosidade e espessura dos filmes. Considerando que o perfilômetro de ponteira tem vantagens em medir a rugosidade da superfície e espessura do filme, obtendo medidas precisas nas medições devido ao contato direto com a amostra. Porém, tal técnica tem suas limitações, considerando que a repetibilidade das medidas no mesmo substrato, causa o comprometimento da deposição sobre a amostra, por tal técnica ser um método destrutivo.

Tabela 3 – Medidas rugosidade média, rugosidade quadrática e espessura média dos filmes.

<i>Material</i>	<i>Rugosidade (μm)</i>	<i>Rugosidade quadrática (μm)</i>	<i>Espessura (μm)</i>
<i>CNT</i>	0,82	0,98	1,89
<i>CNT-TQ</i>	0,30	1,07	0,17
<i>CNT-TT</i>	0,74	1,38	0,75
<i>Óxido de ferro</i>	0,04	0,09	0,06
<i>Alfa</i>	0,17	0,45	0,16
<i>Beta</i>	0,34	0,75	0,29
<i>Gama</i>	0,08	0,15	0,14

A partir das micrografias dos filmes das amostras CNT, Alfa, Beta e Gama, foi possível obter o percentual da fração de área (porosidade) destas amostras, com auxílio do software *Imagem J[®]*. Assim tal procedimento de medição propiciou estabelecer um estudo entre os parâmetros: materiais, porosidade, rugosidade e taxa de Resposta do sensor.

O dispositivo Alfa, apresentou rugosidade igual a 0,17 μm e porosidade igual a 63,2%, sendo este o sensor com maior taxa de Resposta (115,0%). De modo que o sensor baseado na amostra Gama, apresentou a menor rugosidade (0,08 μm), porosidade igual a 67,43% e a menor taxa de Resposta (57,1%). Nota-se que o aumento da taxa de Resposta está relacionado com o material do dispositivo, embora haja uma relação entre a porosidade e o aumento de sítios de adsorção.

Assim, isso implica que a composição do material do sensor, é fator preponderante no aumento da taxa de Resposta, observa-se o dispositivo Alfa (4000:1) partes de CNT e óxido de ferro respectivamente foi a mais sensível ao gás H_2 . A Tabela 4 relaciona as medidas de porosidade, rugosidade, espessura e Resposta dos dispositivos sensores.

Tabela 4 – Medidas de Porosidade, Rugosidade, Espessura e Respostas.

<i>Material</i>	<i>Porosidade (%)</i>	<i>Rugosidade (μm)</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Respostas (%)</i>
<i>CNT</i>	55,34	0,82	1,89	71,6
<i>Alfa</i>	63,2	0,17	0,16	115,0
<i>Beta</i>	85,01	0,34	0,29	63,2
<i>Gama</i>	67,43	0,08	0,14	57,1

5.5 Respostas para o gás hidrogênio

As medidas de resposta de cada sensor foram calculadas a partir da Equação 11 (seção 4.5). De forma que os valores de Tempo de resposta e recuperação médio são obtidos calculando-se primeiramente o valor da taxa de resposta, após, calcula-se 90% do valor obtido da taxa de resposta, desta forma, a partir desta análise, obtém-se os valores de Tempo de resposta e recuperação médio. Devido a particularidade destes cálculos, para mais detalhes pode-se verificar a literatura [156].

5.5.1 Respostas para filmes de camada ativa de CNT

A Figura 41 mostra a Resposta (R) da variação percentual da resistência elétrica para a adsorção do H_2 . Para a camada ativa de CNT, a Resposta (R) em 2 L/min de H_2 para vazão de Ar = 4 L/min foi igual a $(R) = 71,6\%$ e Desvio padrão (DP) = 1,5%, Tempo de resposta médio = 55,3 segundos com DP = 6,6 segundos e Tempo de recuperação médio = 164,3 segundos e DP = 6,1 segundos.

Confirmou-se uma taxa de Resposta satisfatória para o dispositivo baseado em CNT, ocasionando um aumento da resistência elétrica com a passagem do gás H_2 através da sonda, como esperado, considerando que este gás é um agente redutor (processo que resulta no ganho de elétrons), isto é, aceita elétrons da espécie doadora. Neste processo há adsorção física (fissisorção), ocorrendo forças de repulsão e dispersão do tipo dipolo induzido (ligações fracas) e por isso reversíveis.

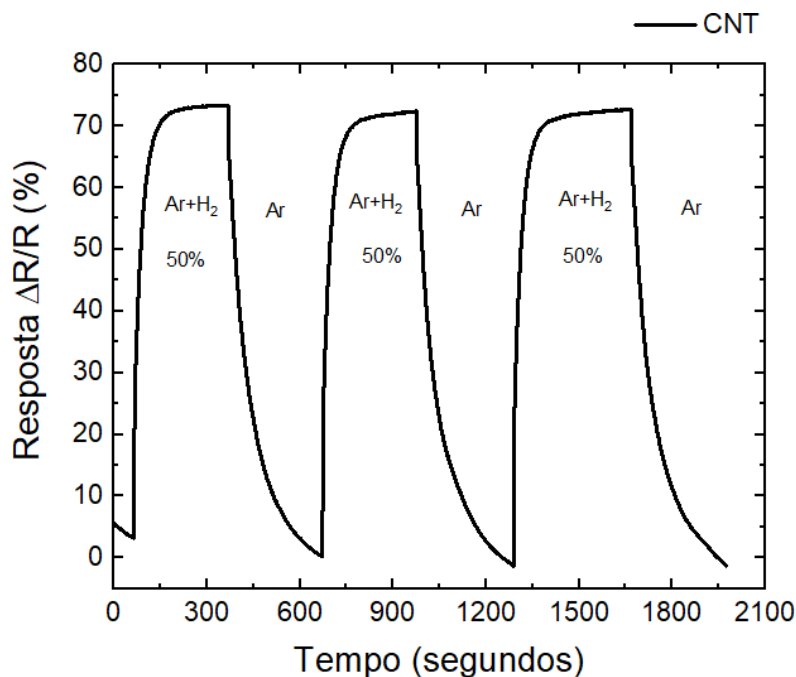


Figura 41 – Curva de Resposta amostra CNT, operando a 160°C.

5.5.2 Respostas para filmes de camada ativa amostra Alfa

Para a camada ativa da amostra Alfa, a Resposta (R) em fluxo, com vazão de 2 L/min de H₂, mais fluxo de Ar, com vazão de 4 L/min, obteve-se Resposta (R) = 115,0% e DP = 2,6%, (Figura 42). Tempo de resposta médio = 60,0 segundos, com DP = 7,9 segundos. Tempo de recuperação médio = 211,3 segundos e DP = 7,0 segundos.

A amostra Alfa (4000/1) mostrou-se com alta taxa de Resposta (R) quando exposta ao gás H₂, percebe-se que o dispositivo é altamente sensível ao H₂ presente na atmosfera da sonda. Observa-se um tempo de resposta médio pequeno, quando comparado ao tempo de recuperação. Ao final da curva de dessorção, verificou-se ruídos e variações fora do padrão na curva de dessorção (Figura 42).

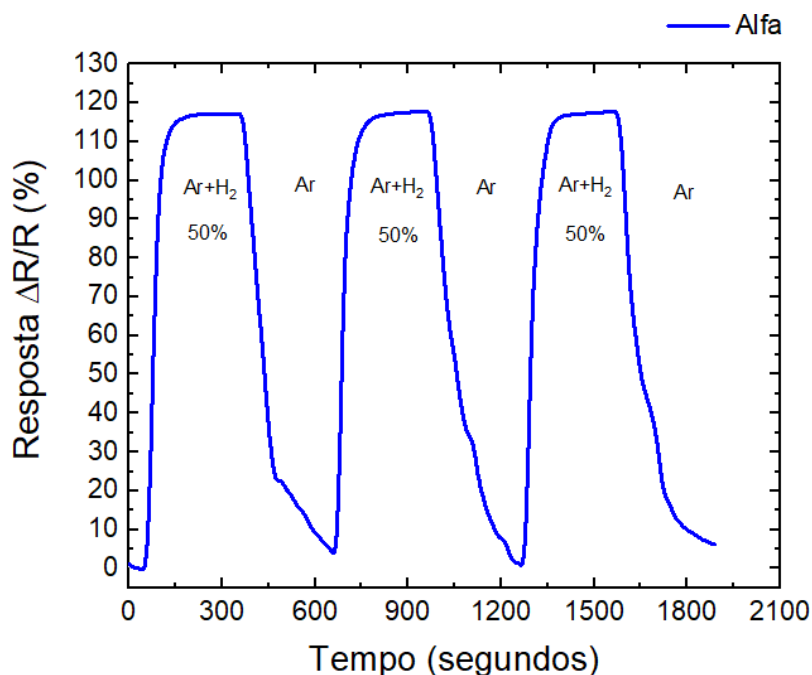


Figura 42 – Curva Resposta amostra Alfa, operando a 160°C.

5.5.3 Respostas para filmes de camada ativa amostra Beta

Para a camada ativa da amostra Beta, a Resposta (R) em fluxo igual de 2 L/min de H₂, mais vazão de 4 L/min de Ar, obteve-se (R) = 63,2% e DP = 0,28% (Figura 43). Tempo de resposta médio = 59,3 segundos com DP = 14,3 segundos. Tempo de recuperação médio = 145,6 segundos e DP = 5,1 segundos.

A amostra Beta (2000/1) mostrou-se com menor taxa de Resposta (R), quando exposta ao gás H₂, o dispositivo é sensível ao H₂ presente na atmosfera da sonda. Observa-se um tempo de resposta médio pequeno, quando comparado ao tempo de recuperação. No topo da curva de adsorção (Figura 43), observa-se ruídos nas duas primeiras curvas, e na terceira curva, há estabilidade no ponto de equilíbrio (saturação).

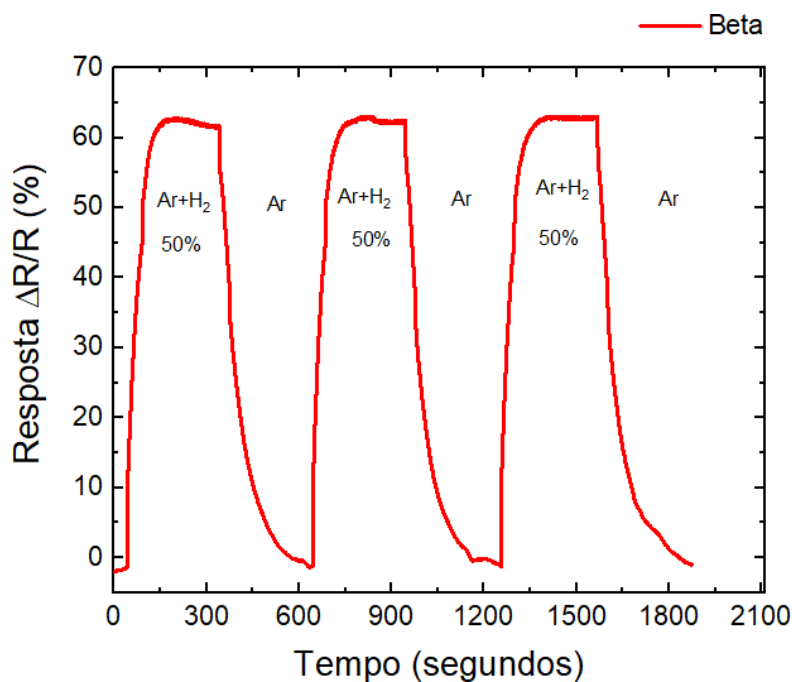


Figura 43 – Curva Resposta amostra Beta, operando a 160°C.

5.5.4 Respostas para filmes de camada ativa amostra Gama

Para a camada ativa da amostra Gama, em fluxo de 2 L/min de H₂, mais vazão de Ar = 4 L/min, obteve-se (R) = 57,1% e DP = 1,8% (Figura 44). Tempo de resposta médio = 104,7 segundos, com DP = 54,8 segundos. Tempo de recuperação médio = 176,3 segundos e DP = 32,1 segundos. Esta taxa de resposta foi a menor observada entre as amostras funcionalizadas, fortalecendo a hipótese, que a maior presença de óxido de ferro, não favorece o processo de adsorção.

Na amostra Gama (1000/1) evidenciou-se estabilidade nas medidas, não observando-se ruídos nas curvas de adsorção e dessorção, isto é, curvas padronizadas. Assim, tal dispositivo forneceu o maior Tempo de resposta médio, quando comparado as outras amostras.

Confirmou-se que em todas as amostras estudadas (dispositivos), verifica-se que o Tempo de respostas médio (adsorção) é menor que o Tempo médio de recuperação (dessorção), conforme Figura 44.

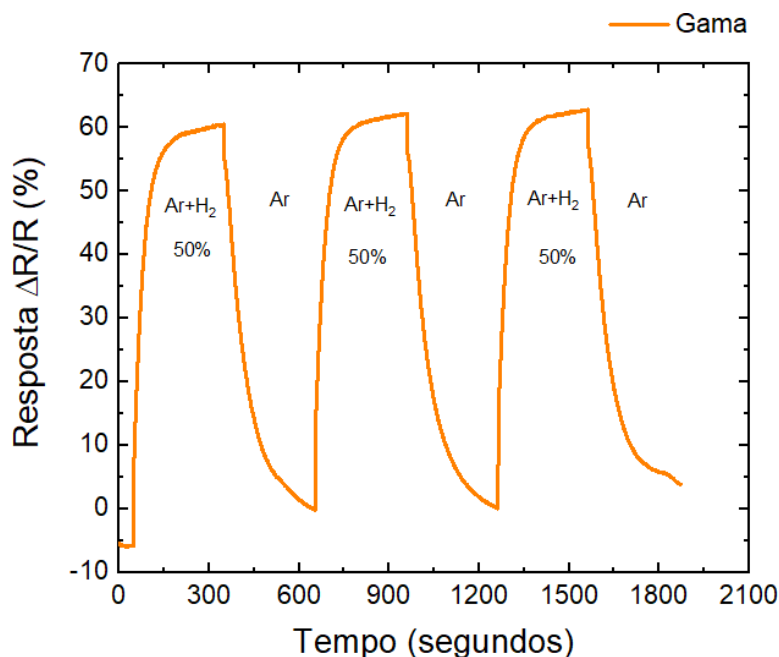


Figura 44 – Curva Resposta amostra Gama, operando a 160°C.

5.5.5 Respostas para filmes de camada ativa amostra óxido de ferro

O dispositivo baseado em óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depositado, não obteve-se Resposta (R) satisfatória para gerar gráfico, pois este dispositivo apresentou resistividade elétrica elevada, e conseqüentemente, fora da escala de medida do multímetro utilizado. Considerando que a altas temperaturas, o composto ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma transição no mecanismos de condução do tipo-n, para o tipo-p [157]. Tal transição é atribuída a diferentes mobilidades dos elétrons e buracos eletrônico, onde se apresenta maior mobilidade de elétrons abaixo de 1073 K e buracos acima desta temperatura. Deste modo, tem-se discutido a existência de um mecanismo de condução do tipo *hopping* [161–164].

5.5.6 Respostas para os filmes de camada ativa amostra CNT, Alfa, Beta e Gama

A Figura 45 demonstra as curvas de Resposta (R) para os dispositivos CNT, amostra Alfa, Beta e Gama em fluxo de 2 L/min de H_2 , mais vazão de Ar = 4 L/min. Observa-se uma

maior variação percentual de Resposta na amostra Alfa, $(R) = 115,0\%$, $DP = 2,6\%$ e menor variação percentual de Resposta na amostra Gama, $(R) = 57,1\%$ e $DP=1,8\%$.

A amostra CNT-TQ apresentou o menor tempo médio de Resposta (52,3 segundos), enquanto que a amostra Alfa demonstrou o maior tempo médio de recuperação (211,3 segundos) quando exposta ao gás H_2 .

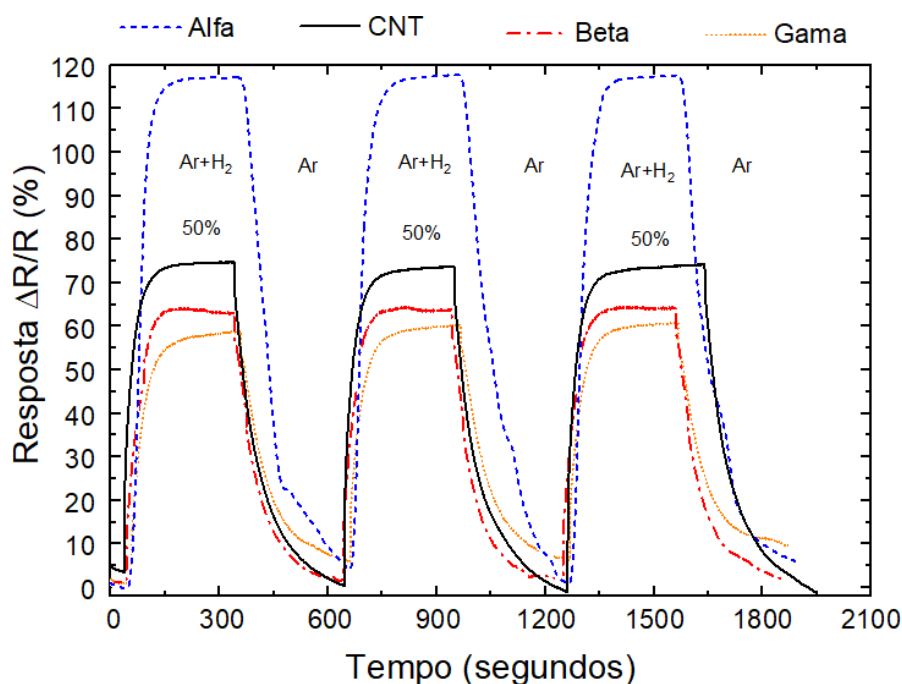


Figura 45 – Curvas Respostas para as amostras CNT, Alfa, Beta e Gama, operando a 160°C.

5.5.7 Resposta para filmes de camada ativa CNT-TQ

No dispositivo baseado em CNT-TQ, a Resposta (R) em fluxo de 2 L/min de H_2 , mais vazão de Ar = 4 L/min, observou-se $(R) = 36,7\%$ e $DP = 2,6\%$, (Figura 46). Tempo de resposta médio = 52,3 segundos com $DP = 7,0$ segundos. Tempo de recuperação médio = 174,6 segundos, $DP = 52,8$ segundos.

O dispositivo (CNT-TQ) evidenciou-se uma taxa de Resposta $(R) = 34,9\%$ menor, comparada a amostra CNT, quando exposto as moléculas de H_2 presente na atmosfera da sonda. Observa-se valores dos tempos de respostas e tempos de recuperação próximos, em comparação ao dispositivo CNT. Assim, as curvas de adsorção e dessorção mostraram-se padronizadas e com menos ruídos (Figura 46).

De forma geral, observa-se um aumento acentuado da resistência elétrica em função da adsorção do gás H_2 , os materiais (tipo-n) demonstram seu potencial na utilização de dispositivos sensores, pois possuem alta reatividade de superfície. Os modelos de dispositivos propostos nesta pesquisa, baseados em materiais semicondutores (tipo-n), confirmam pelos resultados experimentais o desempenho satisfatório do CNT funcionalizado com óxido de ferro, como esperado há aumento na resistência elétrica de base.

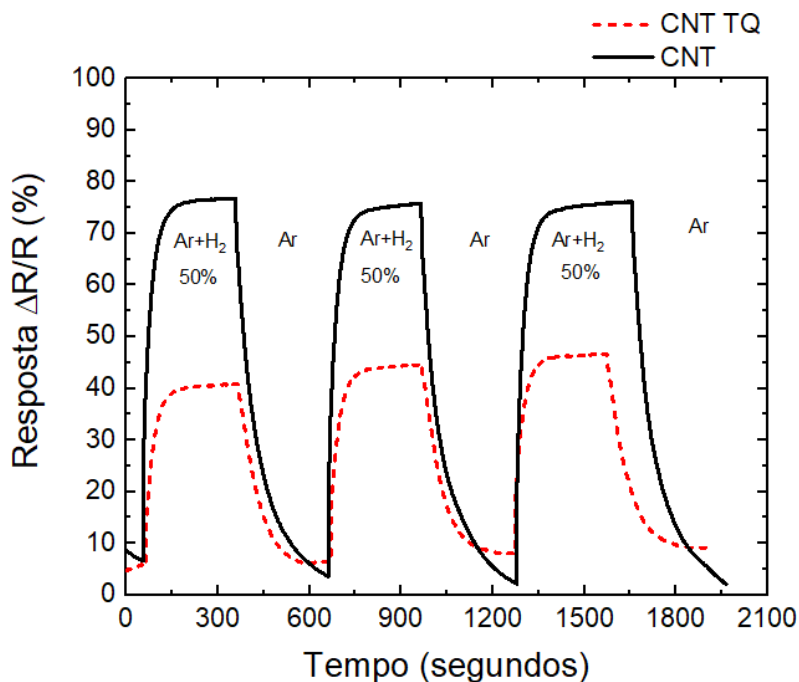


Figura 46 – Curva Resposta comparação amostra CNT e CNT-TQ, operando a 160°C.

5.5.8 Resposta para filmes de camada ativa CNT-TT

O dispositivo baseado em CNT-TT, não obteve-se Resposta (R) satisfatória para gerar gráfico, pois, apresentou muitos ruídos, e comportamento fora dos padrões esperados durante os ciclos de medidas.

5.5.9 Resumo Resposta (R) para filmes de camada ativa CNT – CNT-TQ – CNT-TT – óxido de ferro – Alfa – Beta – Gama

A Tabela 5 resume os resultados citados anteriormente, representando as Respostas (R), Tempo de resposta médio e Tempo de recuperação médio para os materiais: CNT, CNT-TQ,

CNT-TT, óxido de ferro, Alfa, Beta e Gama. Através da análise dos dados verifica-se uma dispersão entre a Resposta (R) do dispositivo baseado em CNT (R = 71,6%), comparado com a amostra Alfa (R = 115,0%), evidenciando que a funcionalização da amostra Alfa (4000/1) favorece a taxa de Resposta do dispositivo. O Tempo de resposta médio mostrou-se discrepante, entre os materiais CNT (55,3 segundos), enquanto que a amostra Gama apresentou Tempo de resposta médio igual a 104,7 segundos. No caso do Tempo de recuperação médio, a amostra Beta evidenciou (145,6 segundos), de modo que a amostra Alfa (211,3 segundos). A repetição dos ciclos de medidas (pulsos entre ar base e ar base mais H₂) mostraram resultados consistentes e com reprodutibilidade. Não observou-se um número máximo de ciclos que o dispositivo pode ser submetido, porém, após 200 ciclos, o material continuou mantendo resultados consistentes.

Tabela 5 – Resumo Respostas (R), Tempo de resposta médio e Tempo de recuperação médio.

<i>Materiais</i>	<i>Respostas (%)</i>	<i>Desvio padrão (%)</i>	<i>Tempo de resposta médio (segundos)</i>	<i>Tempo de recuperação médio (segundos)</i>
<i>CNT</i>	<i>71,6</i>	<i>1,5</i>	<i>55,3</i>	<i>164,3</i>
<i>CNT-TQ</i>	<i>36,7</i>	<i>2,6</i>	<i>52,3</i>	<i>174,6</i>
<i>CNT-TT</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Óxido de ferro</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Alfa</i>	<i>115,0</i>	<i>2,6</i>	<i>60,0</i>	<i>211,3</i>
<i>Beta</i>	<i>63,2</i>	<i>0,28</i>	<i>59,3</i>	<i>145,6</i>
<i>Gama</i>	<i>57,1</i>	<i>1,8</i>	<i>104,7</i>	<i>176,3</i>

5.5.10 Respostas para filmes de camada ativa amostra Alfa concentração variável do gás H₂

O dispositivo baseado no material funcionalizado (amostra Alfa), confirmou a variação da Resposta (R) em função da concentração do gás (H₂) presente na atmosfera controlada. Os valores: ciclo de medidas, volume ar, volume de ar mais H₂, o percentual do volume do gás H₂ e a taxa de Resposta (R) foram plotados na Tabela 6:

Tabela 6 – Resumo Respostas (R) para o gás H₂ variando a concentração.

<i>Ciclos de medidas</i>	<i>Volume ar [L/min]</i>	<i>Volume gás (H₂) [L/min]</i>	<i>Volume gás (H₂) [%]</i>	<i>Resposta (R) [%]</i>
<i>1º</i>	<i>4,00</i>	<i>2,00</i>	<i>50,0</i>	<i>35,00</i>

2°	4,00	1,50	37,5	32,59
3°	4,00	1,00	25,0	29,02
4°	4,00	0,40	10,0	12,79

No primeiro ciclo de medida, em fluxo de 2 L/min de H₂, mais vazão de Ar = 4 L/min, obteve-se o valor da resistência elétrica $\cong 104620,0$ [Ω] e no último ciclo em fluxo de 0,4 L/min de H₂, mais vazão de Ar = 4 L/min, obteve-se resistência elétrica $\cong 880700,0$ [Ω] (Figura 47).

O dispositivo confirmou sensibilidade, quando exposto a variação da concentração do gás H₂, presente na atmosfera da sonda. Iniciou-se o ciclo com 50% de gás, de modo que o último ciclo foi de 10% de H₂, para esta concentração, há uma Resposta igual 12,79%. Observa-se ruídos nos picos das curvas (adsorção) e vales (dessorção). Deste modo, observa-se que a linha de base não se mantém constante, tal indício pode ser atribuído a degeneração da camada ativa do dispositivo sensor após 180 ciclos de medidas (aproximadamente).

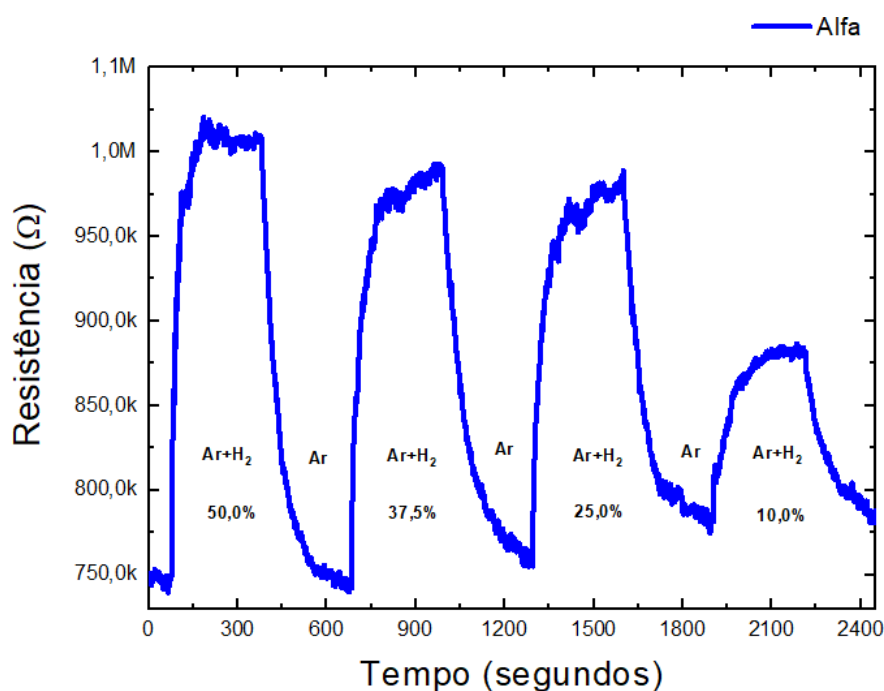


Figura 47 – Curva Resistência (Ω) amostra Alfa, variando a concentração do gás H₂, operando a 160°C.

5.6 Estudo da interação CNT e H₂

O mecanismo de interação entre o CNT e o gás H₂ ocorre com a transferência de carga entre estas moléculas, ou seja, moléculas do gás adsorvidas na superfície do CNT, alterando a

condutividade elétrica do material. Os CNTs são materiais considerados metálicos e empregados como detectores na concentração de gás. Assim, a detecção do H₂ é atribuída a mudança da concentração do gás analisado [163, 164].

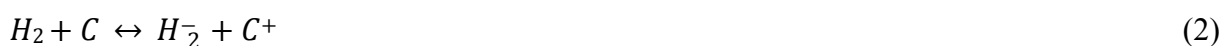
No processo de interação entre essas moléculas, ocorre o aumento da resistência elétrica do sensor (quando exposto as moléculas de gás - adsorção), haja vista, que o CNT é um material metálico e uma espécie doadora de elétrons, dependendo do nível de *Fermi* que este material se encontra.

Assim, as mudanças nas propriedades eletrônicas dos CNTs após a exposição a moléculas gasosas são atribuídas a transferência de cargas entre as moléculas do CNT [163]. Pois nos CNTs, as moléculas do gás podem atuar como dopantes. A resistência do sensor de gás aumentou após a exposição ao gás H₂. Tal resultado era esperado e pode ser explicado da seguinte forma: enquanto o sensor foi exposto as moléculas de H₂ (processo de adsorção), o CNT se comporta como doador de elétrons, assim, doa elétrons para o H₂, e conseqüentemente, há um aumento da resistência elétrica do sensor.

De modo que, quando se cessa a exposição do sensor ao gás, as moléculas de H₂ se comportam como agente redutor, agindo como doador de elétrons para a outra espécie, no caso o CNT. Portanto, o H₂ pode desempenhar o papel doador de elétrons (processo de dessorção). Assim, à medida que a concentração do gás diminui, o H₂ se comporta como doador de elétrons, fornecendo um ou mais elétrons para a camada ativa do CNT (condutor tipo-n), assim, conforme a concentração de elétrons aumenta, e conseqüentemente diminui-se a concentração de buracos e o *nível de Fermi* se aproxima da banda de condução [164] e conseqüentemente aumentado a condutividade do material sensor.

Considerando ainda que o CNT funcionalizado com óxido de ferro, na proporção da amostra Alfa, propiciou o aumento da sensibilidade do material, pois as nano partículas metálicas possuem propriedades favoráveis de adsorção e eficiente transferência de cargas [165]. A Figura 48 representa a dinâmica de adsorção do gás H₂ sendo adsorvido na superfície do CNT.

Deste modo, na dinâmica de adsorção as moléculas de H₂ são adsorvidas pelo adsorbato (CNT). Assim, considerando que tal processo é reversível, sendo que na reação de dessorção, as moléculas de H₂ são dessorvidas do CNT, conforme representa a Expressão 2, a reação global de oxidação do H₂ e redução do CNT:



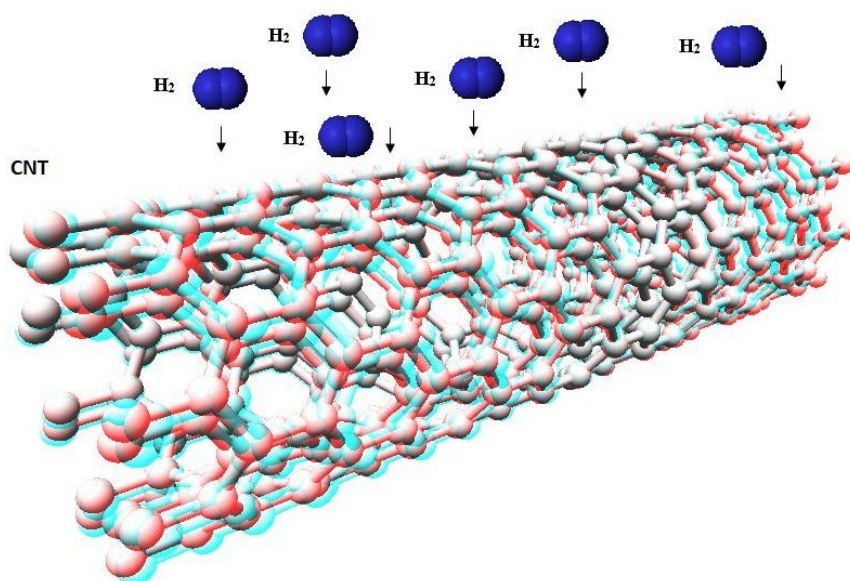


Figura 48 – Dinâmica da adsorção do gás H_2 , moléculas do H_2 sendo adsorvidas na superfície do CNT.

5.7 Estudo da interação óxido de ferro - H_2 - CNT

O óxido de ferro é um material com notáveis propriedades, devido às suas características magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico. Este material se destaca nos processos envolvendo adsorção [166]. De forma que os óxidos de ferro tem grande aplicações em processo de adsorção, por se mostrarem eficientes nesta dinâmica [167].

Os processos de adsorção no óxido de ferro podem ser simplificados com a situação de equilíbrio abaixo, onde C é a concentração da solução, q = quantidade de matéria adsorvida e $S = (q_{max} - q)$, são locais disponíveis no adsorvente para adsorção, onde q_{max} = é a capacidade máxima de material adsorvido. Os parâmetros k_f , k_r representam: taxa de resposta e taxa de reversibilidade respectivamente, correspondentes as energias de ativação de adsorção (E_a) e dessorção (E_b) respectivamente [180, 181], conforme Expressão 3.



Considerando que o processo de adsorção do gás H_2 no óxido de ferro envolve parâmetros como: temperatura, tamanho da partícula e defeitos do cristal do óxido de ferro [168].

Na presença do gás H_2 as amostras de MWCNT, sem tratamento químico, apresentam um aumento na resistividade do material. O qual é possível detectar apenas em altas concentrações e temperatura próxima a $160^\circ C$. Com a adição de óxido de ferro em pequenas quantidades, este efeito é intensificado. Porém, ao adicionarmos uma quantidade maior deste material ao compósito este efeito é mitigado e o processo de detecção deixa de ser efetivo. Assim, a amostra com proporção de 4000:1 (CNT/óxido de ferro) se mostrou mais efetiva para a detecção do gás H_2 nas concentrações estudadas neste trabalho.

Considerando que a presença de ferro (metal de transição) melhora o processo de adsorção, mas não favorece a transferência de elétrons, haja vista, que a mobilidade dos elétrons que intensificam as respostas do sensor. De modo que como comprovado experimentalmente, ao adicionar-se uma pequena quantidade de óxido de ferro ao CNT, não se influencia negativamente na mobilidade dos elétrons, mas melhora significativamente o processo de adsorção.

6 CONCLUSÕES

De modo geral, este trabalho buscou desenvolver a sistemática para construção de sensores de gás H_2 , construídos a partir de CNT, óxido de ferro e materiais funcionalizados com estes materiais. O entendimento das interações entre o gás H_2 , CNT, óxido de ferro e os compósitos CNT/óxido de ferro, isto é, a dinâmica no processo de adsorção e dessorção desses materiais. Tal estudo evidenciou os desafios na construção de um modelo de dispositivo viável, uma vez que, os processos de adsorção e dessorção são complexos.

A partir da síntese dos materiais funcionalizados, foi possível obter materiais com Respostas satisfatórias para construção do dispositivo sensor. Através do desenvolvimento e montagem do dispositivo de caracterização de gás, determinou-se a taxa de Resposta (R) em percentual, Tempo de resposta e Tempo de recuperação médio, para os materiais em estudo, relacionando estas variáveis. O sistema de caracterização de gás mostrou-se robusto, considerando que este foi submetido a aproximadamente 200 ciclos de medidas em altas temperaturas.

De modo que a configuração ótima para dispositivos sensores, alcançou-se a partir da amostra Alfa, na proporção de 4000 parte de CNT em 1 parte de óxido de ferro. Os resultados dos testes em laboratório confirmaram diferenças consideráveis de desempenho entre os materiais estudados (CNT, CNT-TQ, CNT-TT, óxido de ferro e materiais funcionalizados). O melhor desempenho observado em taxa de Resposta ($R = 115,0\%$) entre os materiais, obteve-se com a amostra Alfa (4000/1), apresentando melhor adsorção ao gás H_2 .

Assim, obteve-se a dinâmica da taxa de Resposta, Tempo médio de resposta (adsorção) e Tempo médio de recuperação (dessorção), e reprodutibilidade dos materiais estudados. Desta forma o material mais sensível foi a amostra Alfa. Contudo, o material que apresentou o menor Tempo de resposta médio, foi CNT-TQ (52,3 segundos). De modo que amostra Alfa apresentou o maior Tempo médio de recuperação (211,3 segundos), esse maior tempo, pode ser atribuído ao fato de que, a amostra Alfa adsorveu maior quantidade de moléculas de gás H_2 , e conseqüentemente, levou-se mais tempo no processo de dessorção.

Pode-se estimar a reprodutibilidade do dispositivo, sendo que cada dispositivo sensor desempenhou suas funções com eficiência por aproximadamente 200 ciclos de medidas, assim tais dispositivos mostraram-se confiáveis mesmo após vários ciclos de medidas, inferindo assim sua vida útil. Contudo, observou-se que os dispositivos sensores, após os 200 ciclos de medidas, confirmaram um aumento da resistividade elétrica, tal aumento pode ser atribuído a

deterioração do filme sensor (altas temperaturas, interações com o gás, interações mecânicas) e menor percentual de taxa de Resposta (R).

Após a construção do dispositivo sensor, o material que destacou-se na detecção do gás, isto é, o mais propenso a ser utilizado na detecção do gás H_2 , devido sua versatilidade e alta taxa de Resposta, foi o material funcionalizado (amostra Alfa), sendo esta composta de 4000 partes de CNT e 1 parte de óxido de ferro. Demonstrando um Tempo de resposta médio (adsorção) igual a 60,0 segundos e Tempo de recuperação médio (dessorção) igual a 211,3 segundos. Logo, tal material se mostrou eficiente na detecção do gás H_2 , apresentando maior taxa de Resposta (R).

7 TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo de mecanismo de interação entre CNT e óxido de ferro variando a concentração do gás em análise (em fluxos diferentes de gases).
- Estudo da influência da temperatura na variação da resistividade elétrica.
- Estudo da variação da espessura da camada de material depositada sobre a área ativa do ID.
- Variação de temperatura no dispositivo para diminuir o tempo de recuperação (*reset* do dispositivo com variação de temperatura).
- Medidas de resistividade com número maiores de ciclos, para se identificar, ou não, um estado de saturação do dispositivo.
- Estudo entre o aumento da resistividade dos dispositivos (sensores) relacionado ao número de ciclos de medidas.
- Estudo de modelos de adsorção por isotermas que se ajuste adequadamente aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Wang e J. T. W. Yeow, “A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors”, *J. Sens.*, vol. 2009, p. 24, 2009.
- [2] M. N. Carcassi e F. Fineschi, “Deflagrations of H₂–air and CH₄–air lean mixtures in a vented multi-compartment environment”, *Energy*, vol. 30, p. 1439, 2005.
- [3] C. M. Jensen, *et al.*, “Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride:: segue to a practical hydrogen storage material?”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 24, nº 5, p. 461, 1999.
- [4] C. R. T. Tarley *et al.*, “Polímeros biomiméticos em química analítica. parte 2: aplicações de mip (“molecularly imprinted polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos”, *Química Nova*, vol. 28, p. 1087, 2005.
- [5] R. M. Cornell e U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons, Vol. 2, p. 186, 2003.
- [6] M. S. Dresselhaus *et al.*, “Mechanical Properties of Carbon Nanotubes”, *Carbon Nanotubes*, vol. 80. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 287, 2001.
- [7] R. Saito *et al.*, “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, p. 2204–2206, 1992.
- [8] D. Tománek *et al.*, “Introduction to the Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science and Technology”, in *Carbon Nanotubes*, Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 111, p. 12, 2007.
- [9] Ruixian Tang, *et al.*, “Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors”, *Sensors*, vol. 17, p. 882, 2017.
- [10] D. Jung *et al.*, “Gas sensor using a multi-walled carbon nanotube sheet to detect hydrogen molecules”, *Sens. Actuators Phys.*, vol. 211, p. 51, 2014.
- [11] A. Kolmakov e M. Moskovits, “Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, p. 151, 2004.
- [12] J. Kong *et al.*, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors”, *Science*, vol. 287, p. 622, 2000.
- [13] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, e M. A. Deshusses, “Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors”, *Nanotechnology*, vol. 19, p. 332001, 2008.
- [14] T. Zhang, S. Mubeen, B. Yoo, N. V. Myung, e M. A. Deshusses, “A gas nanosensor unaffected by humidity”, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 255501, 2009.
- [15] Peter Rodgers, “Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals”, *Assem. Autom.*, vol. 30, p. 368, 2010.
- [16] J. F. Mongillo, “*Nanotechnology 101*”. London: Greenwood Press, vol. 1, p. 131, 2007.
- [17] H. S. Ferreira e M. do C. Rangel, “Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis”, *Quím. Nova*, vol. 32, nº 7, p. 1860, 2009.
- [18] A. T. Bell, “The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis”, *Science*, vol. 299, nº 5613, p. 1688, 2003.
- [19] F. H. Quina, “Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos”, *Quím. Nova*, vol. 27, nº 6, p. 1028, 2004.
- [20] S. T. Aruna e A. S. Mukasyan, “Combustion synthesis and nanomaterials”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 12, p. 44, 2008.
- [21] T. W. Ebbesen e P.M. Ajayan, “Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes”, *Nature Japan*, vol. 358, p. 220, 1992.
- [22] J. W. Mintmire *et al.*, “Are fullerene tubules metallic? ” *Phys. Rev. Lett.* vol. 68, p. 631, 1992.

- [23] A. D. Franklin *et al.*, “Sub-10 Nm Carbon Nanotube Transistor”, *PubMed Journals*, vol. 12, p. 758, 2012.
- [24] Philip Wong e Sayeef Salahuddin, “Nature Nanotechnology”, *Mem. Leads Way Better Comput.*, vol. 10, p. 191, 2015.
- [25] Aldo J. G. Zarbin, “Química Nova”, *QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS*, vol. 30, p. 1469, 2007.
- [26] G.S.Trivikrama Rao e D Tarakarama Rao, “Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature”, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 55, p. 166, 1999.
- [27] Y. Gogotsi e V. Presser, *Carbon Nanomaterials, Second Edition*. CRC Press, vol. 1, p. 34, 2013.
- [28] Elzbieta Frackowiak e François Béguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, *Carbon*, vol. 39, p. 937, 2001.
- [29] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, e T. Rantell, “Multiwall Carbon Nanotubes and Application”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, p. 1008, 2002.
- [30] Alessio Mezzi e Saulius Kaciulis, “Surface investigation of carbon films: From diamond to graphite”, *ResearchGate*, vol. 42, p. 6, 2010.
- [31] W. Jiuqing *et al.*, “Enhanced visible-light H₂ evolution of g-C₃N₄ photocatalysts via the synergetic effect of amorphous NiS and cheap metal-free carbon black nanoparticles as co-catalysts”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, p. 204, dez. 2015.
- [32] A. J. G. Zarbin e M. M. Oliveira, “Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis?”, *Quím. Nova*, vol. 36, p. 1533, 2013.
- [33] A. K. Geim e K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 183, 2007.
- [34] H. W. Kroto *et al.*, C₆₀: “Buckminsterfullerene”, *Nature*, vol. 318, p. 162, 1985.
- [35] Iijima, Sumio, “Helical Microtubules of Graphitic Carbon”, *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [36] K. S. Novoselov *et al.*, “Nanotube-Based Field-Emiss. Flat Panel Disp.”, *Science*, vol. 306, p. 666, 2004.
- [37] F. Leonard, *Physics of Carbon Nanotube Devices*. William Andrew, vol. 1, p. 300, 2008.
- [38] R. C. Haddon, “Carbon Nanotubes”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, p. 997, 2002.
- [39] R. H. Baughman *et al.*, “Carbon nanotubes-the route toward applications”, *Science*, vol. 297, p. 787, 2002.
- [40] M. Fyta *et al.*, “Carbon-based nanostructured composite films: Elastic, mechanical and optoelectronic properties derived from computer simulations”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 696, 2011.
- [41] J. N. Coleman *et al.*, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites”, *Carbon*, vol. 44, p. 1624, 2006.
- [42] M. M. Shokrieh e R. Rafiee, “A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites”, *Mech. Compos. Mater.*, vol. 46, p. 155, 2010.
- [43] P. Slobodian *et al.*, “Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection”, *ResearchGate*, vol. 49, n° 7, p. 2499, 2011.
- [44] S. Chopra *et al.*, “Selective gas detection using a carbon nanotube sensor”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 2280, 2003.
- [45] U. Tsuyoshi *et al.*, “NO Sensing Property of Carbon Nanotube Based Thin Film Gas Sensors Prepared by Chemical Vapor Deposition Techniques”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, p. 8393, 2006.
- [46] P. Qi *et al.*, “Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection”, *Nano Lett.*, vol. 3, p. 347, 2003.
- [47] J. Li *et al.*, “Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection”, *Nano Lett.*, vol. 3, p. 929, 2003.

- [48] C. E. Cava *et al.*, “Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection”, *Carbon*, vol. 50, p. 1953, 2012.
- [49] Q. H. Wang *et al.*, “A nanotube-based field-emission flat panel display”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 2912, 1998.
- [50] Alexander A. *et al.*, “Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays”, *Carbon*, vol. 48, p. 41, 2010.
- [51] E. T. Thostenson e T.-W. Chou, “Carbon Nanotube Networks: Sensing of Distributed Strain and Damage for Life Prediction and Self Healing”, *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 21, p. 2837, 2006.
- [52] Liu, I. Y. *et al.*, “Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites”, *Macromolecules*, vol. 37, p. 7214, 2004.
- [53] E. T. Thostenson e T.-W. Chou, “Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization”, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, p. L77, 2002.
- [54] E. Muñoz *et al.*, “Highly Conducting Carbon Nanotube/Polyethyleneimine Composite Fibers”, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 1064, 2005.
- [55] H. Peng *et al.*, “Composite Carbon Nanotube/Silica Fibers with Improved Mechanical Strengths and Electrical Conductivities”, *Small*, vol. 4, p. 1964, 2008.
- [56] E. T. Thostenson *et al.*, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, p. 1899, 2001.
- [57] Z.-S. Wu *et al.*, “Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation”, *ACS Nano*, vol. 3, p. 411, 2009.
- [58] H. M. Cheng *et al.*, “Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 3282, 1998.
- [59] J.-F. Colomer *et al.*, “Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 317, p. 83, 2000.
- [60] M. S. Dresselhaus e P. Avouris, “Introduction to Carbon Materials Research”, in *Carbon Nanotubes*, Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 1, p. 1, 2001.
- [61] C. Journet *et al.*, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, vol. 388, p. 756, 1997.
- [62] M. S. Dresselhaus *et al.*, “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications”, *Academic Press*, vol. 1, p. 965, 1996.
- [63] K. Moothi *et al.*, “Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis”, *Carbon*, vol. 50, p. 2679, 2012.
- [64] T. Ando, “The electronic properties of graphene and carbon nanotubes”, *NPG Asia Mater.*, vol. 1, p. 17, 2009.
- [65] M. S. P. Shaffer *et al.*, “Dispersion and packing of carbon nanotubes”, *Carbon*, vol. 36, p. 1603, 1998.
- [66] L. Vaisman, H. D. Wagner, e G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128, p. 37, 2006.
- [67] M. J. Green, “Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions: nanodispersion versus macrodispersion”, *Polym. Int.*, vol. 59, p. 1319, 2010.
- [68] A. Hirsch e O. Vostrowsky, “Functionalization of Carbon Nanotubes”, in *Functional Molecular Nanostructures*, vol. 245, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 193, 2005.
- [69] K. Balasubramanian *et al.*, “Carbon nanotube transistors – chemical functionalization and device characterization”, *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, p. 633, 2008.
- [70] L. Deng *et al.*, “The Effective Young’s Modulus of Carbon Nanotubes in Composites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, p. 433, 2011.

- [71] G. Sberveglieri *et al.*, “Radio frequency magnetron sputtering growth and characterization of indium-tin oxide (ITO) thin films for NO₂ gas sensors”, *Sens. Actuators*, vol. 15, p. 235, 1988.
- [72] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors”, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 5, p. 7, 1991.
- [73] T. Seiyama *et al.*, “Gas detection by activated semiconductive sensor”, vol. 40, p. 244, 1972.
- [74] N. Yamazoe *et al.*, “Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O AND H₂”, *Surf. Sci.*, vol. 86, p. 335, 1979.
- [75] W. Weiss e W. Ranke, “Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers”, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 70, p. 1, 2002.
- [76] S. Bae *et al.*, “Fabrication and thermal-chemical stability of magnetoresistive random-access memory cells using alpha;- Fe₂O₃ bottom spin valves”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, p. 3960, 2001.
- [77] S. Pal *et al.*, “Electrically Active Magnetic Nanoparticles for Concentrating and Detecting Bacillus anthracis Spores in a Direct-Charge Transfer Biosensor”, *IEEE Sens. J.*, vol. 8, p. 647, 2008.
- [78] S. Dawei *et al.*, “Synthesis of tuneable porous hematites (α - Fe₂O₃) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 149, p. 36, 2012.
- [79] M. Debliquy *et al.*, “Sensing characteristics of hematite and barium oxide doped hematite films towards ozone and nitrogen dioxide”, *Procedia Eng.*, vol. 25, p. 219, 2011.
- [80] Cava, C. E *et al.*, “Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices”, *Chemical Physics Letters*, vol. 444, p. 304, 2007.
- [81] WU, C. *et al.*, “Synthesis of Hematite (α - Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 17806, 2006.
- [82] J. Chen *et al.*, “ α - Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium- Ion Battery Applications”, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 582, 2005.
- [83] L. Pauling e S. B. Hendricks, “The Crystal Structures Of Hematite And Corundum”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, p. 781, 1925.
- [84] F. J. Morin, “Electrical Properties of α Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ Containing Titanium”, *Phys. Rev.*, vol. 93, p. 1195, 1954.
- [85] R. M. Cornell e U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons, vol. 2, p. 695, 2003.
- [86] Araújo, F. V. F, “Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo”, Universidade federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.
- [87] G. Rollmann *et al.*, “First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite”, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 165107, 2004.
- [88] Daniel Thomazini e Pedro Urbano Braga de Albuquerque, *Sensores industriais Fundamentos e aplicações.*, 4^o ed. p. 244, 2011.
- [89] T Seiyama *et al.*, “A new detector for gaseous components using semiconductive thin films”, *Analytical Chemistry*, vol. 34, p. 1502-1503, 1962.
- [90] P. J. Shaver, “Activated tungsten oxide gas detectors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 11, p. 255, 1967.
- [91] S. Kanefusa, M. Nitta, and M. Haradome, “Thick film gas leak detector for town gas”, *Chem. Sot. Jpn*, p. 1591, 1980.
- [92] N. Yamazoe *et al.*, “Effects of additives on semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators*, vol. 4, p. 283, 1983.

- [93] Y. Okayama *et al.*, “SnO-Pd-Sb hydrogen gas sensor nonsensitive to alcohol”, *Denki Kagaku*, vol. 54, p. 777, 1986.
- [94] J. F. McAleer *et al.*, “Tin dioxide gas sensors part 2, The role of surface additives”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, vol. 84, p. 441, 1988.
- [95] S. Matsushima *et al.*, “Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors”, *Jpn. J. Appl. Physvol.* vol. 27, p. 1798, 1988.
- [96] D. D. Lee and W. T. Chung, “Gas-sensing characteristics of SnO, thin film with added Pt fabricated by the dipping method”, *Sensors and Actuators*, vol. 20, p. 301, 1989.
- [97] S. Matsushima *et al.*, “Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin Dioxide-Based Gas Sensors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, p. 1798, 1988.
- [98] T. Kobayashi *et al.*, “A selective CO sensor using Ti-doped α -Fe₂O₃, with coprecipitated ultrafine particles of gold”, *Sensors and Actuators*, vol. 13, p. 339, 1988.
- [99] T. Nakahara *et al.*, “Highly sensitive tin dioxide gas sensor - I. Detection of volatile sulfides”, *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 87, p. 55, 1987.
- [100] Y. Shimiz, *et al.*, “Detection of Freshness of Fish by a Semiconductive RU / TiO₂ Sensor”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, p. 2539, 1988.
- [101] T. Takada and K. Komatsu, “Int. Conf. Solid-State Sensors’and Actuators”, *02 gas sensor of thin film semiconductor In₂O₃*, p. 693, 1987.
- [102] K. Wada *et al.*, “Effects of palladium addition in tin (IV) oxide gas sensor”, *J. Chem. Soc.*, p. 1597, 1980.
- [103] T. Jun *et al.*, “Adsorption behavior of CO and interfering gases on SnO₂”, *Surf. Sci.*, vol. 221, p. 183, 1989.
- [104] S. R. Morrison, “Semiconductor gas sensors”, *Sens. Actuators*, vol. 2, p. 329, 1981.
- [105] G. Heiland, “Homogeneous semiconducting gas sensors”, *Sens. Actuators*, vol. 2, p. 343, 1981.
- [106] N. Yamazoe and T. Seiyama, “Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators”, *Sensing mechanism of oxide semiconductor gas sensors*, vol. 3, p. 376, 1985.
- [107] R. C. Dorf, *Sensors, Nanoscience, Biomedical Engineering, and Instruments: Sensors Nanoscience Biomedical Engineering*, 1 edition. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2006.
- [108] C. E. Cava, “Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita”, 2012.
- [109] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [110] A. Helwig, G. Müller, G. G. Sberveglieri, e M. Eickhoff, “On the Low-Temperature Response of Semiconductor Gas Sensors”, *J. Sens.*, p. 17, 2009.
- [111] G. Heiland e D. Kohl, “Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors”, *Sens. Actuators*, vol. 8, p. 227, 1985.
- [112] Peter Atkins e Julio De Paula, *Elements of Chemical Physical Chemistry Fourth Edition by Peter Atkins, Julio De Paula: W. H. Freeman 4th., OXFORD*, vol. 4. 2005.
- [113] Peter Atkins e Julio de Paula, *Physical chemistry.*, 8th ed. New York: H. H. Freeman, 2008.
- [114] Skoog, West, Holler, e Crouch, *FUNDAMENTOS DA QUÍMICA ANALÍTICA – Tradução da 8a. edição norte-americana*, 8º ed. 2005.
- [115] P. A. Netz e G. G. Ortega, *Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Artmed Editora, 2014.
- [116] Peter Atkins, Ronald Friedman, e Julio de Paula, *Physical Chemistry, Quanta, Matter, and Change: A molecular approach to physical chemistry*, Second. New York: Freeman and Company, 2013.
- [117] Langmuir, I, “Journal of the American Chemical Society”, *The dissociation of hydrogen into atoms*, vol. 38, p. 1145, 1916.

- [118] S. Sohn e D. Kim, “Modification of Langmuir isotherm in solution systems--definition and utilization of concentration dependent factor”, *Chemosphere*, vol. 58, p. 115, 2005.
- [119] J. F. Mongillo, *Nanotechnology 101*. London: Greenwood Press, vol. 1, p. 304, 2007.
- [120] S. M. Sze e K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3^o ed. John Wiley & Sons, 3^o ed, p. 793, 2006.
- [121] P.-I. Gouma, *Nanomaterials for Chemical Sensors and Biotechnology - Pelagia-Irene Gouma*. CRC Pres, Singapore, 1^o ed, 2010.
- [122] Taylor & Francis, *Thin Film Resistive Sensors, (Sensors Series)*. Bristol ; Philadelphia: Institute of Physics Pub: Editor-P. Ciureanu; Editor-S. Middelhoek:, 1992.
- [123] B. A. Dedavid, *et al.*, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: Edição do centro de microscopia eletrônica e microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, 2007.
- [124] T. Nagatani *et al.*, *Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system*. *Scanning Microscopy*, vol. 11. 1987.
- [125] M. Robert *et al.*, *Espectrometric identification of organic compounds*, 7^o ed. Stete University of New York College of Environmental Scince & Forestry, 2005.
- [126] R.Bates, “Optimizing Parameters for Profiling Measurements”, *Microelectronic Manufacturing and Testing*, p. 79, 1990.
- [127] J.Reilly, “Profiler Helps Monitor Stepper Performance”, *Microelectronic Manufacturing and Testing*, p. 78, 1988.
- [128] K.Skidmore, “Profile Wafer Surfaces for a Wealth of Data”, *Semiconductor International*, 1988.
- [129] Tencor Instruments, “Large Scan Surface Profiler”, *Solid State Technology*, p. 73, 1989.
- [130] E. O. Doebelin e D. N. Manik, “Measurement systems: application and design”, *Tata McGraw Hill Education Private Limited*, p. 728, vol. 42, 2007.
- [131] A. B. Thomas *et al.*, “Selectivity of chemical sensors based on micro-cantilevers coated with thin polymer films” *Analytica Chimica Acta*, vol. 422, p. 89, 2000.
- [132] C. H. Kiang *et al.*, “Carbon”, *Carbon Nanotub. Single-Layer Walls*, vol. 33, p. 903, 1995.
- [133] C. D. Canestraro *et al.*, “Applied Surface Science”, *Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement*, vol. 252, p. 5575, 2006.
- [134] E. Nossol *et al.*, “Advanced Functional Materials”, *A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor.*, vol. 19, p. 3980, 2009.
- [135] A. E. P. de Araújo *et al.*, “Evidence of Verwey transition in iron- and iron oxide-encapsulated carbon nanotubes”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 312, p. 32, 2007.
- [136] S. B. Fagan *et al.*, “Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes”, *Microelectron. J.*, vol. 34, p. 481, 2003.
- [137] G. Chimowa *et al.*, “Origin of conductivity crossover in entangled multiwalled carbon nanotube networks filled by iron”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 205429, 2011.
- [138] A. Solhy *et al.*, “MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation”, *Carbon*, vol. 46, p. 1194–1207, 2008.
- [139] C. E. Cava, “Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita”, 2012.
- [140] Raivo Jaanio e Ooi Kiang Tan, *Semiconductor gas sensors*. Woodhead Publising, vol. 38, 2013.
- [141] Thiel, W., *Semi empirical quantum-chemical methods in computational chemistry: Theory and Applications of Computational Chemistry*. Elsevier B ed, p. 559, 2005.

- [142] Lewars, E. G, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd ed. ed. New York: Springer, 2011.
- [143] D. R. H. F. R. S., "The calculation of atomic structures", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 11, p. 113, 1947.
- [144] S.-C. Her and C.-Y. Lai, "Dynamic Behavior of Nanocomposites Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)", *Materials*, vol. 6, p. 2274, 2013.
- [145] Donald L Pavia *et al.*, *Introdução a Espectroscopia*, Cengage, p. 716, 4^o ed.
- [146] P. D. Adhikari, *et al.*, "Immobilization of carbon nanotubes on functionalized graphene film grown by chemical vapor deposition and characterization of the hybrid material", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, p. 15007, 2014.
- [147] Yingqing Zhan *et al.*, "Controllable synthesis, magnetism and solubility enhancement of graphene nanosheets/magnetite hybrid material by covalent bonding", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, p. 98, 2011.
- [148] D. L. Pavia *et al.*, *Introdução à Espectroscopia*, 4^o ed. Departamento de Química Universidade Western Washington Bellingham, Washington, 2008.
- [149] Z. Sobhani *et al.*, "Photothermal therapy of melanoma tumor using multiwalled carbon nanotubes", *International Journal of Nanomedicine*, vol. 12, p. 4509, 2017.
- [150] K. Mehdizadeh *et al.*, M. Giahi, H. Aghaie, e M. Monajjemi, "Design and Manufacture of Silver-Selective Electrode Based on Single-Walled Carbon Nanotubes", *Orient. J. Chem.*, vol. 31, p. 703, 2015.
- [151] A. TermehYousefi, *et al.*, "Fast Synthesis of Multilayer Carbon Nanotubes from Camphor Oil as an Energy Storage Material", *BioMed Res. Int.*, vol. 2014, p. 6, 2014.
- [152] Limin Song *et al.*, "A hydrothermal method for preparation of α -Fe₂O₃ nanotubes and their catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate - ScienceDirect", p. 1, 2010.
- [153] L. Tan *et al.*, "Multifunctional nanocomposite Fe₃O₄SiO₂-mPD/SP for selective removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions", *RSC Adv.*, vol. 4, p. 45920, 2014.
- [154] T. A. Saleh *et al.*, "Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, p. 46, 2011.
- [155] S. Limin *et al.*, "A hydrothermal method for preparation of α - Fe₂O₃ nanotubes and their catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate", *ScienceDirect*, vol. 360, p. 1-5, 2010.
- [156] R. I. Masel e R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, 1^o ed., p. 818, 1996.
- [157] K. M. Rosso, *et al.*, "An *ab initio* model of electron transport in hematite (α -Fe₂O₃) basal planes", *J. Chem. Phys.*, vol. 118, p. 6455, 2003.
- [158] F. J. Morin, "Electrical Properties of α - Fe₂O₃", *Phys. Rev.*, vol. 93, p. 1195, 1954.
- [159] A. Gurlo *et al.*, "A p- to n-transition on α - Fe₂O₃-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 102, p. 291, 2004.
- [160] G. Dräger *et al.*, "High-energy-spectroscopy studies of a charge-transfer insulator: X-ray spectra of α - Fe₂O₃", *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 8283, 1992.
- [161] Y. Battie *et al.*, "Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 49, p. 3544, 2011.
- [162] C. Y. Lee *et al.*, "Charge Transfer from Metallic Single-Walled Carbon Nanotube Sensor Arrays", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 11055, 2006.
- [163] E. Akbari *et al.*, "Analytical Calculation of Sensing Parameters on Carbon Nanotube Based Gas Sensors", *Sensors*, vol. 14, p. 5502, 2014.

- [164] R. Afrin e N.A. Shah, “Room temperature gas sensors based on carboxyl and thiol functionalized carbon nanotubes buckypapers”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 60, p. 42, 2015.
- [165] V. M. Aroutiounian, “Gas sensors based on functionalized carbon nanotubes”, *J. Contemp. Phys. Armen. Acad. Sci.*, vol. 50, p. 333, 2015.
- [166] U. Schwertmann e R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. John Wiley & Sons, vol. 1, p. 185, 2008.
- [167] A. Fava e H. Eyring, “Equilibrium and Kinetics of Detergent Adsorption—a Generalized Equilibration Theory”, *J. Phys. Chem.*, vol. 60, p. 890, 1956.
- [168] F. T. Lindstrom e L. Boersma, “A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium”, *Soil Sci.*, vol. 111, p. 192, 1971.
- [169] R. M. Cornell e U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2^o ed, vol. 2. John Wiley & Sons, 2003.
- [170] T. Neuberger *et al.*, “Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 293, p. 483, 2005.