

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS

ANDRÉ LUIS NUNES GIANNONI

LARISSA AKASHI

Orientadora: Profa. Dra. Katia Franklin Albertin Torres

Coorientador: Prof. Dr. André da Fontoura Ponchet

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO  
COM ÓXIDOS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS**

Santo André, SP  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS

ANDRÉ LUIS NUNES GIANNONI  
LARISSA AKASHI

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ÓXIDOS  
DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia da Informação da Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia da Informação.

**Orientadora:** Profa. Dra. Katia Franklin Albertin Torres

**Coorientador:** Prof. Dr. André da Fontoura Ponchet

Santo André, SP  
2021

Nunes Giannoni, André Luis.

Desenvolvimento de membranas de óxido de grafeno com óxidos de Titânio para aplicação em dispositivos/ André Luis Nunes Giannoni

Larissa Akashi. –, 2021-

66 p. 1 :il. (colors; grafs; tabs).

Orientadora: Profa. Dra. Katia Franklin Albertin Torres

Monografia – Universidade Federal do ABC,  
, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, 2021.

1. sensor. 2. pH. 2. Titânio. 3. grafeno. 4. circuito. I. Profa. Dra. Katia Franklin Albertin Torres. II. Universidade Federal do ABC. III. Desenvolvimento de membranas de óxido de grafeno com óxidos de Titânio para aplicação em dispositivos

André Luis Nunes Giannoni  
Larissa Akashi

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ÓXIDOS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia da  
Informação da Universidade Federal do ABC como parte  
dos requisitos necessários para a obtenção do grau em  
Bacharel em Engenharia da Informação.

Aprovada em Santo André, 10 de Agosto de 2021.

---

Profa. Dra. Katia Franklin Albertin Torres  
Universidade Federal do ABC  
Orientador

---

Prof. Dr. André da Fontoura Ponchet  
Universidade Federal do ABC  
Coorientador

---

Prof. Dr. Daniel Scodeler Raimundo  
Universidade Federal do ABC - UFABC  
Examinador

---

Prof. Dr. João Francisco Almeida  
Universidade Federal do ABC - UFABC  
Examinador

---

Prof. Dr. Ricardo Suyama  
Universidade Federal do ABC - UFABC  
Examinador

---

Prof. Dr. Stilante Koch Manfrin  
Universidade Federal do ABC - UFABC  
Examinador

# Agradecimentos

A todos que ao longo de toda essa minha trajetória dentro da Universidade Federal do ABC contribuíram e incentivaram meus estudos e meus sonhos.

A Ethel Garbellini e Mario Nisizaka por acreditarem em mim e incentivarem todo meu futuro, tudo isso aconteceu graças a vocês. A todos meus amigos da minha cidade natal Batatais, que ao longo de todos esses anos, nunca desistiram de me apoiar, incentivar e acreditar que eu conseguiria realizar todos meus sonhos, obrigado por estarem ao meu lado em todos esses momentos.

À meus amigos Murilo Braga e Bruno Dalmau, por serem os primeiros grandes amigos que fiz em toda essa nova etapa da minha vida, obrigado por estarem comigo em tantos bons e maus momentos ao longo desses anos, sem vocês tudo isso teria sido muito menos importante do que foi.

Aos meus colegas de moradia João, Claudio, Marcos, Caio e Luís Garcia e todos os unidos em volta da nossa “Republica do Milton” pelas memórias e momentos que levarei comigo para sempre, essas memórias são de longe o que de melhor levo de todos esses anos de graduação.

À pequena família que encontrei por um grande e belo acaso do destino, formado por pessoas completamente diferentes, mas que sempre se preocuparam e me deram força para querer fazer mais e ser mais, obrigado Rodrigo Parente, Nathalia Carvalho e Ricardo Ignacio, do viva pra vida.

À Lidiane Banionis que me ajudou, acreditou, acolheu e suportou momentos difíceis que passei, sem sua força e presença na minha vida, com certeza eu não seria nem de longe a pessoa que sou hoje, obrigado por tanto.

Aos meus professores e orientadores Profa. Dra. Katia Franklin e Prof. Dr. André Ponchet por serem mentores tão inspiradores, a empatia e amor que vocês possuem ensinando todos nós, alunos da Universidade Federal do ABC, com certeza mudou a vida de muitos de nós.

Por último, porém o que de mais importante levo em meu coração, aos meus avós Cenira e Hegidio Nunes que juntamente ao meu tio Júlio Medeiros, não estão presentes hoje para presenciar minha formação por um grande acaso do destino e infelicidade da vida, mas que carrego comigo a todo o momento, seja em forma de ensinamento ou de grande saudade. Enquanto houver vocês do outro lado, aqui deste outro eu sempre irei me orientar.

*“Tudo o que temos que decidir, é o que fazer com o tempo que nos é dado” – J. R. R. Tolkien*

# Resumo

O pH é o parâmetro de grandeza físico-química que indica o potencial hidrogeniônico pela quantidade de íons de hidrogênio ( $H^+$ ) e é uma das medidas mais utilizadas em âmbito mundial com grandes impactos na área da indústria e da saúde. O pH pode ser classificado por livros didáticos em escalas de 0 a 14 porém existem soluções que podem ultrapassar essa escala para valores negativos ou maiores que 14 pelas características extremamente ácidas ou alcalinas. Assim, o pH pode ser medido por diversos mecanismos, desde fitas simples de papel até equipamentos que apresentam uma boa precisão e sensibilidade porém, são custosos, frágeis, utilizam quantidade significativa de solução e requer certa infraestrutura para o uso. Nesse sentido, dispositivos que sejam capazes de medir o pH com eficiência, simplicidade, com pequenos volumes de solução e praticidade se tornam interessantes do ponto de vista acadêmico e comercial tal como um dispositivo com estruturas nanométricas que potencializam mais a interação devido a sua razão de superfície. A utilização dos materiais de grafeno, em especial o óxido de grafeno (GO), nesses dispositivos é interessante pelas excelentes propriedades tais como alta condutividade térmica, elétrica e alta resistência mecânica. Por outro lado, os dióxidos de titânio ( $TiO_2$ ) são reportados por ter alta resistência à corrosão e biocompatibilidade. Assim, este projeto propõe a combinação desses dois materiais para o desenvolvimento de dispositivos com foco em medições de pH no qual um estudo bibliográfico de materiais como o grafeno, nanotubos de dióxido de titânio e sensores. A proposta de fabricação conta com a síntese dos óxidos de grafeno pelo Método Hummers e diferentes níveis de oxidação foram alcançados com a variação do tempo de oxidação por agitação mecânica em 1h, 2h, 3h, 4h e 5h. Os nanotubos de dióxido de titânio foram obtidos por oxidação anódica sob lâminas de titânio. A multi camada  $TiO_2$  foi obtida pelo recobrimento dos nanotubos com GO por dip-coating. A caracterização dos óxidos de grafeno foi performada por espectroscopia UV-vis e tanto os nanotubos quanto a multicamada  $TiO_2/GO$  foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O condicionamento de sinal de um sensor de pH utilizando um amplificador instrumental e uma segunda versão utilizando 3 amplificadores instrumentais para o tratamento da variação de tensão foi apresentado. Foi utilizado a simulação do funcionamento destes circuitos para determinarmos se o pH de uma determinada solução se encontra em níveis desejáveis, obtendo assim uma resposta após o tratamento da variação de tensão via sensor.

**Palavras-chave:** sensor, pH, nanotubo, titânio, grafeno, circuito.

# Abstract

The pH is the physicochemical parameter that indicates the hydrogen ion potential by the amount of hydrogen ions ( $H^+$ ) and is one of the most used measures worldwide, with great impacts in the area of industry and health. The pH can be classified on scales from 0 to 14, but there are solutions that can go beyond this scale to negative values or greater than 14 due to the extremely acidic or alkaline characteristics. Thus, pH can be measured by various mechanisms, starting from simple paper tapes to equipment that have good precision and sensitivity, but are costly, fragile, use a significant amount of solution and require a certain infrastructure for use. In this sense, devices that are able to measure the pH efficiently, simply and practically using small volumes of solution become interesting from an academic and commercial point of view, such as a device with nanometric structures that further enhance the interaction due to its ratio of surface and electrical properties. The use of graphene materials, especially graphene oxide (GO), in these devices is interesting due to its excellent properties such as high thermal and electrical conductivity and high mechanical strength. On the other hand, titanium dioxides ( $TiO_2$ ) are reported to have high corrosion resistance and biocompatibility. Thus, this project proposes the combination of these two materials for the development of devices focused on pH measurements in a bibliographic study of materials such as graphene, titanium dioxide nanotubes and sensors. The manufacturing proposal relies on the synthesis of graphene oxides by the Hummers Method and different oxidation levels were achieved with the variation of the oxidation time by mechanical stirring in 1h, 2h, 3h, 4h and 5h. Titanium dioxide nanotubes were obtained by anodic oxidation under titanium sheets. The  $TiO_2$  multilayer was obtained by coating the nanotubes with GO by dip-coating. The characterization of graphene oxides was performed by UV-vis spectroscopy and both the nanotubes and the multilayer  $TiO_2/GO$  were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The signal conditioning of a pH sensor using an instrumental amplifier and a second version using 3 instrumental amplifiers for the treatment of voltage variation were presented. Simulation of the operation of these circuits was used to determine if the pH of a given solution is at desirable levels, thus obtaining a response after treating the voltage variation via the sensor.

**Keywords:** sensor, pH, nanotube, titanium, graphene, circuit.

# Lista de Abreviaturas e Siglas

-COOH	Ácido carboxílico
HF	Ácido Fluorídrico
HCl	Ácido Clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
-C=O	Aldeído
OH	Álcool
H <sub>2</sub> O	Água
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Etileno Glicol
NH <sub>4</sub> F	Fluoreto de Amônio
NTs TiO <sub>2</sub>	Nanotubos de dióxido de Titânio
NaNO <sub>3</sub>	Nitrato de Sódio
GO	Óxido de Grafeno
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de Potássio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
CRGO	do inglês, <i>chemically reduced graphene oxide</i>
TRGO	do inglês, <i>thermally reduced graphene oxide</i>
ERGO	do inglês, <i>electrochemically reduced graphene oxide</i>
Ti	Titânio

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo Principal	3
2.2	Objetivos Específicos	3
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
3.1	Grafeno - óxidos de Grafeno	4
3.1.1	Síntese de materiais de grafeno	6
3.1.2	Síntese do GO	8
3.2	Óxido de Titânio - TiO <sub>2</sub>	8
3.2.1	Síntese TiO <sub>2</sub> - Anodização Eletroquímica	10
3.3	Dupla Camada TiO <sub>2</sub> / GO	12
3.3.1	Síntese do TiO <sub>2</sub> / GO	13
3.4	Técnicas de Caracterização de Materiais - Grafeno e Titânio.	14
3.4.1	Espectroscopia Raman	15
3.4.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	17
3.4.3	Espectroscopia UV/ visível	18
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.5	Dispositivos Eletrônicos	21
3.5.1	Sensores	21
3.5.2	Características Fundamentais de Sensores	22
3.5.2.1	Função de Transferência	22
3.5.2.2	Modelo Matemático	22
3.5.2.3	Aproximação de Funções	23
3.5.2.4	Sensibilidade	23
3.5.2.5	Precisão	24
3.5.2.6	Exatidão (Accuracy)	24
3.5.2.7	Resolução	24
3.5.2.8	Calibração	25
3.5.2.9	Linearidade	25
3.5.2.10	Faixa de Medição (Range) e Alcance (Span)	26
3.5.2.11	Outras Características	26
3.5.3	Classificação de Sensores	27
3.5.3.1	Quanto ao funcionamento	27
3.5.3.2	Quanto à referência	27
3.5.3.3	Quanto aos sinais que proporcionam	27
3.5.4	Condicionamento de Sinal Via Sensores	30

3.5.5	Sensores Eletroquímicos . . . . .	31
3.5.6	Sensores de pH . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Metodologia . . . . .</b>	<b>34</b>
4.1	Síntese do GO . . . . .	34
4.2	Síntese dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	35
4.3	Obtenção da Multi Camada de TiO <sub>2</sub> / GO . . . . .	35
4.4	Proposta de Fabricação do Sensor . . . . .	36
4.5	Conceitos Circuitos Elétricos . . . . .	37
4.5.1	Ponte de Wheatstone . . . . .	37
4.5.2	Amplificadores Operacionais . . . . .	39
4.5.3	Diodo diretamente polarizado . . . . .	39
4.6	Circuito Condicionador de Sinais . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões . . . . .</b>	<b>50</b>
5.1	Síntese Óxidos de Grafeno (GO) . . . . .	50
5.2	Síntese Nanotubos TiO <sub>2</sub> . . . . .	51
5.3	Multi Camada de TiO <sub>2</sub> / GO e obtenção do protótipo com área sensora delimitada	52
5.4	Simulações . . . . .	55
5.4.1	Circuito Amplificador Instrumental LT6370 . . . . .	55
5.4.2	Circuito com 3 Amplificadores Instrumentais . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Considerações Finais . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>Referências . . . . .</b>	<b>62</b>

# 1 Introdução

Do ponto de vista laboratorial, uma das medidas mais utilizadas em âmbito mundial é a do pH, amplamente aplicado na área química, bioquímica, hospitalar, alimentícia e industrial por apresentar uma grande relevância química sendo um dos principais parâmetros para garantir e controlar a qualidade de determinados produtos. Em contexto ambiental, o monitoramento do pH é crucial, por exemplo, para controle da qualidade da água para consumo. Em contexto de saúde, o corpo humano apresenta uma variedade grande da faixa de pH a exemplo do sangue, mucosas, suco gástrico e controle da flora intestinal. É interessante notar que alterações do pH sanguíneo possuem uma variação normal dentro dos mecanismos biológicos, porém, em caso de variações brutas, resultando em acidoses ou alcaloses preocupantes, essas variações podem acarretar em problemas sérios de saúde.

O valor do pH pode ser medido por diversos mecanismos, desde fitas simples de papel que reagem com as soluções dando indicação de valor de pH, porém, sem exatidão, dado que o monitoramento se dá pela alteração de cor que pode ser relativa de pessoa para pessoa. Existem também equipamentos denominados phmetros, que são equipamentos simples que apresentam uma boa precisão e sensibilidade porém, eles são equipados com eletrodos de vidro, frágeis e, para realizar a análise, há necessidade de volumes na ordem de mililitros de solução. Nesse sentido, dispositivos que sejam capazes de medir com apenas uma gota de solução, ordem de microlitros, o pH com eficiência, simplicidade e praticidade se tornam interessantes do ponto de vista acadêmico e comercial.

De modo a contribuir para avanços tecnológicos que se adaptem a essa eficiência e simplicidade, a combinação de materiais pode ser uma forte ferramenta que ganha ainda mais potencialidade quando trabalhados dentro da nanoescala. Por tratar-se de um material bidimensional e pela presença de pares de elétrons conjugados, o grafeno ganhou destaque na nanotecnologia por apresentar alta condutividade térmica, elétrica e alta resistência mecânica que o torna atrativo para uma diversidade de aplicações [1]. Dentre os tipos de grafeno, destacam-se os óxidos de grafeno (GO) e os óxidos de grafeno reduzido (RGO), que são duas variações obtidas pela oxidação do grafite que ocorre pelo chamado método de Hummers-Offeman [2, 3], cujas estruturas apresentam excelente condução elétrica e fazem dele um material promissor para aplicabilidade em sensores.

Por outro lado, os óxidos de titânio são interessantes pela sua biocompatibilidade e a alta resistência a corrosão [4], sendo o titânio um material altamente reportado na aplicação de próteses e potencial material aplicado a sementes radioativas, uma tecnologia nova de tratamento de câncer [5, 6, 7]. Além disso, quando observados em nanoescala, os nanotubos de óxido de titânio são principalmente reportados por suas aplicações fotocatalíticas e em sensores [8, 9].

Assim, a utilização desses dois materiais combinados na fabricação de sensores se torna uma tecnologia promissora e alvo de muitos estudos. Com isso, o fluxograma figura 1.1 apresenta as principais atividades deste projeto no qual a ideia é de realizar o estudo bibliográfico de materiais como o grafeno e nanotubos de óxido de titânio e propor uma metodologia de fabricação, caracterização e condicionamento de sinal de um sensor de pH fabricado com o uso destes materiais, combinados, como camada sensora.

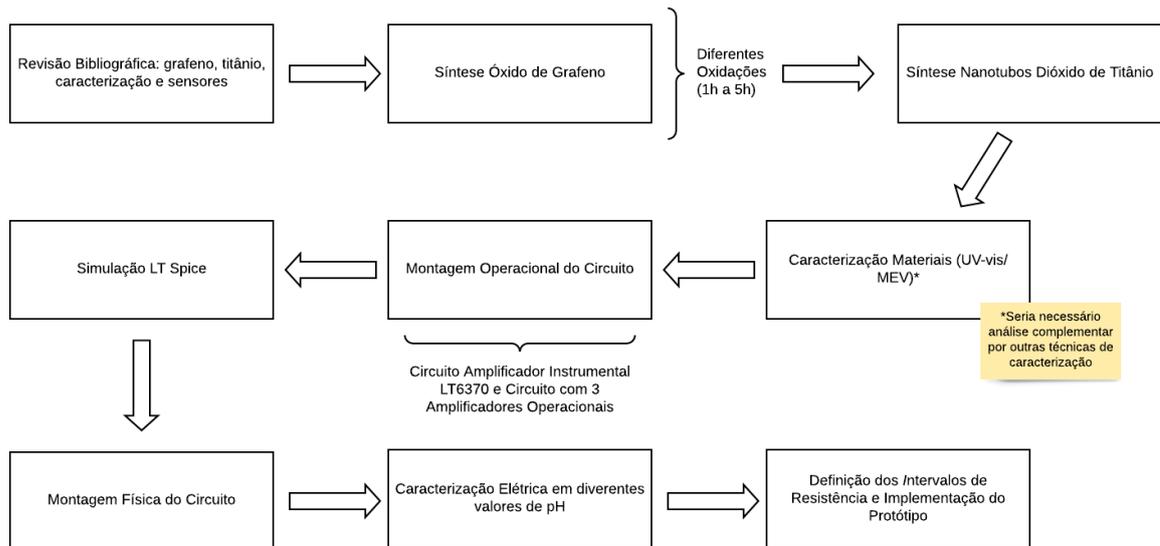


Figura 1.1 – Fluxograma desenvolvimento do protótipo dos sensores de pH com  $\text{TiO}_2/\text{GO}$

O desenvolvimento do trabalho baseia-se na confecção de um sensor construído pela interação de nanotubos de dióxido de Titânio (NT  $\text{TiO}_2$ ) e Óxido de Grafeno. As etapas de desenvolvimento do projeto estão detalhadas neste documento, para melhor entendimento de todos envolvidos.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Principal

Este projeto, interdisciplinar, propõe realizar um estudo bibliográfico a respeito do óxido de grafeno (GO), nanotubos de dióxido de titânio e a junção dos dois materiais, analisando a viabilidade e vantagens da aplicação dos mesmos no sensoriamento de pH. Além disso, propor uma metodologia para o desenvolvimento desses materiais, apresentando o seu processo de síntese, a fabricação e a caracterização do dispositivo além do circuito condicionador do sinal por ele produzido.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para cumprir o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Revisão bibliográfica dos artigos sobre o assunto e a compreensão dos conceitos aplicados ao projeto;
- Performance da síntese de óxidos de grafeno (GO) pelo método Hummers;
- Etapas de síntese dos Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ;
- Recobrimento dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com óxido de grafeno;
- Propor as etapas de fabricação do dispositivo sensor de pH;
- Propor um método de caracterização elétrica do dispositivo;
- Propor e simular um circuito condicionador do sinal.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 Grafeno - óxidos de Grafeno

Dentro da nanociência, o grafeno é o material que ganhou destaque e desencadeou uma série de estudos depois de sua síntese ser realizada em laboratório, em 2004, pelo Novoselov e Geim, e pode ser definido como uma única camada atômica de carbono, com hibridização  $sp^2$  e estrutura hexagonal semelhante ao favo de mel. Por tratar-se de um material bidimensional com pares de elétrons conjugados, o grafeno apresenta excelentes propriedades tais como alta condutividade térmica, elétrica e alta resistência mecânica [10]. Além disso, outras propriedades como transporte quântico eletrônico, sintonizador de espaço de banda, alta mobilidade, alta elasticidade, modulação eletromecânica [11] tornam este material interessante para aplicações nos mais diversos campos, tais como em dispositivos nanoeletrônicos [12], descontaminante de água [13], bioeletrônicos e biosensoriamento [14-16].

A estrutura típica do grafeno pode ser observada na figura 3.1 Usualmente, ela apresenta dois tipos de borda: a *armchair* ou a *zigzag*, e as suas propriedades podem variar dependendo da direção analisada, conferindo um comportamento anisotrópico do material [17]. Esse tipo de estrutura, permite que o grafeno tenha uma grande área superficial, enquanto que a sua espessura é extremamente fina, configurando-o como um material com duas dimensões [18].

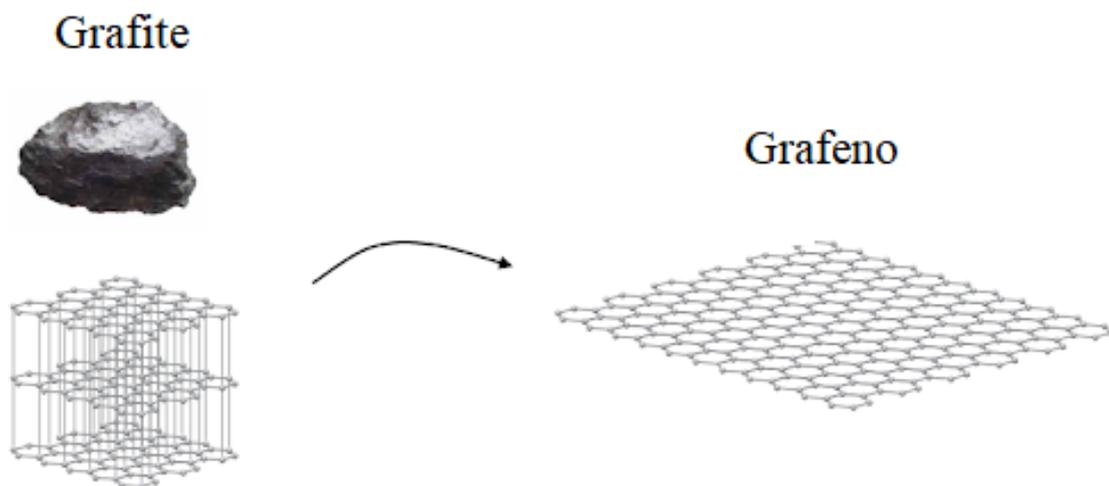
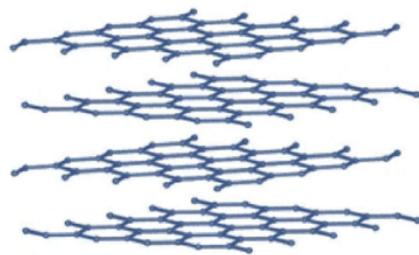


Figura 3.1 – A grafita bruta; estrutura molecular do grafite; estrutura molecular do grafeno. [19]

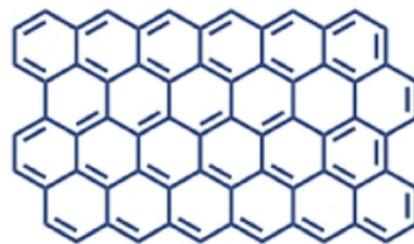
Outras características interessantes do grafeno são a sua impermeabilidade a gases, alto módulo de elasticidade (aproximadamente 1 TPa), transparência, inércia química, grande área superficial, entre outras, enfatizando a versatilidade desse material [18, 20].

Contudo, as propriedades elétricas do grafeno são as que mais despertam interesse, e existem diversos estudos que mostram a sua aplicação em sensores e transistores [18]. Ele também pode ser modificado para que tenha um gap de energia necessário para uma aplicação como material semicondutor [20] e, por fim, pode ser utilizado na produção de supercapacitores para o armazenamento de energia [21].

Dentre os tipos de grafeno, destacam-se os óxidos de grafeno (GO) e os óxidos de grafeno reduzido (RGO). Os óxidos de grafenos podem ser definidos como a estrutura molecular do grafeno só que com grupos de oxigênio incorporados a essa camada, tais como grupos hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH) e epóxis (-O-). Esses grupos conferem um teor de oxigênio à monocamada que pode ser alto (GO) ou reduzido (RGO). Essas são duas variações bastante interessantes que podem ser aplicadas na produção de filmes finos e resistentes, compósitos, membranas, dentre outras. As diferenças estruturais da representação dos tipos de grafeno podem ser observadas na figura 3.2.



Estrutura Grafite



Estrutura Grafeno

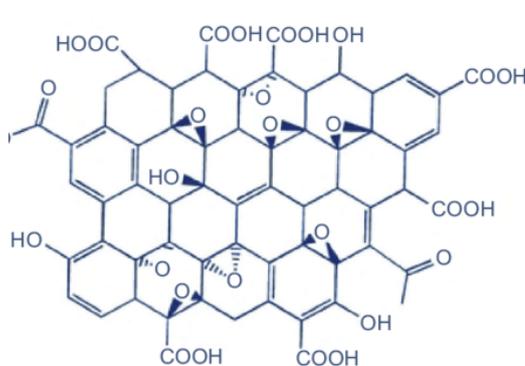
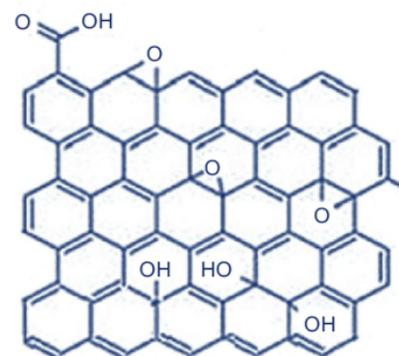
Estrutura Óxido de  
Grafeno (GO)Estrutura Óxido de  
Grafeno Reduzido (rGO)

Figura 3.2 – Estruturas do grafite, grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). [16]

A estrutura do grafeno em si pode ser a chave de contribuição na utilização desse material para o sensoriamento de pH cujo principal objetivo é mensurar a quantidade de hidrogênio presente em determinada solução. Isso se deve ao fato do grafeno ser um material com uma grande área superficial e boa estabilidade química mas, do ponto de vista da interação entre o grafeno e o hidrogênio, o carbono presente na monocamada possui ligação com hibridização  $sp^2$  o que pode interferir na adsorção do hidrogênio uma vez que esta é dada por uma interação entre as camadas externas do grafeno, proporcionando assim uma ligação fraca em condições ambientes entre esses dois elementos.

Porém, é interessante notar que ao mesmo tempo que a ligação  $sp^2$  pode atrapalhar a interação com o hidrogênio, esse tipo de ligação facilita a funcionalização ou dopagem do grafeno. Assim, com o propósito de superar essa barreira tecnológica, uma boa alternativa é promover uma mudança da estrutura da superfície do grafeno por meio de mecanismos tais como a incorporação de óxidos, com o objetivo de aumentar a eficiência de adsorção de hidrogênio por materiais à base de grafeno, e a funcionalização do grafeno, por meio da incorporação de metais e óxidos metálicos para aumentar a capacidade de armazenamento do hidrogênio [22]. O hidrogênio pode também ser acomodado entre as camadas presentes no material. Alguns estudos mencionam que ao aumentar o espaçamento entre essas camadas há o favorecimento na capacidade de armazenamento deste gás. Assim, tanto o grafeno quanto o óxido de grafeno são fortes candidatos a interagir com a molécula do hidrogênio, porém, a força de atração entre o hidrogênio e o grafeno/óxido de grafeno é uma ligação fraca (inferior a 0,1 eV) o que abre um horizonte para a interação dos óxidos de grafeno com outros materiais para potencializar essa interação, tais como o dióxido de titânio que será mais discutido adiante.

### 3.1.1 Síntese de materiais de grafeno

O grafite é o principal mineral para a síntese dos materiais de grafeno. A começar que o grafeno pode ser obtido principalmente por duas técnicas amplamente classificadas dentro da nanociência que são as chamadas *bottom-up* ou *top-down*. A técnica de obtenção de nanomateriais chamada de *bottom-up* consiste no acoplamento de átomos controlado para se chegar em uma nanoestrutura, neste caso aplicado ao grafite, a técnica mais conhecida é realizada por CVD, do inglês *chemical vapor deposition*, na qual, em uma câmara a vácuo, gases propulsores são injetados e colidem em um substrato com o mineral alvo. Nessa colisão, uma transferência de energia cinética combinada com o momento resulta na deposição dos átomos no substrato permitindo um crescimento controlado dos materiais nanoestruturados de baixo para cima.

Do ponto de vista contrário, a principal técnica utilizada na classificação *top-down* é a clivagem micromecânica na qual, pela classificação, inicia-se o processo pela escala macro (*bulk* ou *flakes* do mineral, neste caso, do grafite) e atinge-se a escala nanométrica por uma esfoliação desses materiais maiores. Para a clivagem micromecânica, deposita-se um *flake* de grafite sobre uma fita especial (Nitto) e realiza-se repetidamente movimentos de colagem e descolagem de

trechos da própria fita.

Sob a perspectiva microscópica, o que se realiza é a descolagem dos diversos planos que compõem a estrutura do grafite com o objetivo de isolar as camadas e depositar essas monocamadas (grafenos) em substratos para a visualização e aplicações. A figura 3.3 ilustra essa descrição da obtenção do grafeno na parte inferior direita.

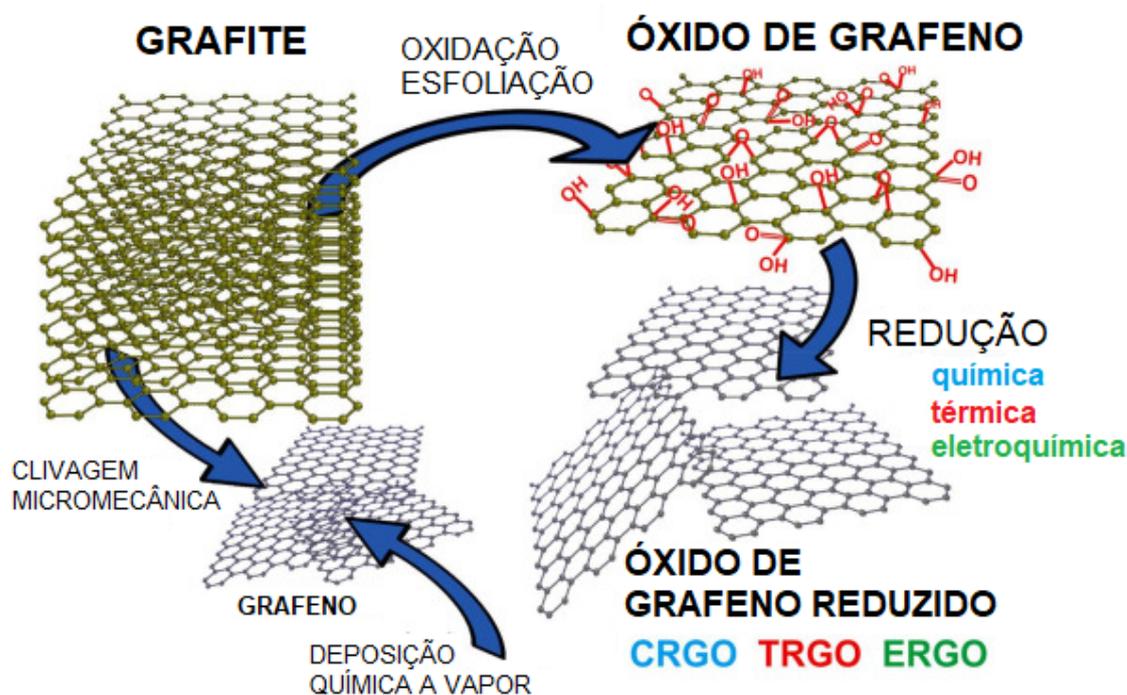


Figura 3.3 – Métodos de obtenção de materiais de grafeno. Adaptado [23].

Além disso, a partir do grafite também é possível a obtenção dos chamados óxidos de grafeno (GO) que são definidos por estruturas do grafite com grupos de oxigênio incorporados a eles. Esta oxidação pode ser obtida pelo chamado Método Hummers que será discutido na seção seguinte.

Ainda acompanhando a figura 3.3, os óxidos de grafeno (GO), uma vez sintetizados, são submetidos a diferentes processos para que ocorra a redução do teor de oxigênio no plano, caracterizando assim o Óxido de Grafeno Reduzido (RGO), material cuja estrutura apresenta excelente condução elétrica e fazem dele um material promissor para aplicabilidade em sensores, como já mencionado. O GO pode ser reduzido por uma rota térmica, caracterizando o chamado TRGO, do inglês *thermally reduced graphene oxide*, no qual se aplica um procedimento com o aquecimento da amostra em muflas e estufas em temperaturas que variam na faixa de 200°C a 1000°C para que se promova a evaporação de alguns componentes e acarretem em uma diminuição do teor de oxigênio incorporado na estrutura do grafeno. Além da rota térmica, os óxidos de grafeno podem ser também reduzidos via redução química criando os chamados CRGO, do

inglês *chemically reduced graphene oxide*, na qual existe a incorporação de algumas enzimas ou de ácido ascórbico que reduzem o teor de oxigênio e estabilizam a estrutura, resultando também na obtenção de óxidos de grafeno reduzido. Uma outra rota menos utilizada é a redução por processos eletroquímicos, resultando nos chamados ERGO, do inglês *electrochemically reduced graphene oxide*, que são obtidos em procedimentos com aplicação de tensão em solução salina mas que tem como vantagem ser uma alternativa ecológica e de economia de energia para melhorar as características do GO.

Dessa maneira, a figura 3.3 sintetiza de forma esquemática as diferentes rotas de obtenção dos materiais de grafeno de modo a contemplar todos os métodos e diferentes materiais que podem ser obtidos por cada uma das rotas discutidas aqui.

### 3.1.2 Síntese do GO

Uma das importantes etapas é a produção de GO obtida pela oxidação do grafite que ocorre pelo chamado método de Hummers-Offeman [2]. Trata-se de uma rota química de síntese de óxido de grafeno bastante conhecida e que tem um baixo custo para uma grande quantidade produzida [3]. Esse método baseia-se no princípio de que o grafite possui diversas monocamadas de grafeno dispostas em planos, ligados por forças secundárias do tipo de Van der Waals. O processo de oxidação cria reações entre as camadas, aumentando a distância entre os planos pela incorporação do oxigênio na estrutura de carbono.

As estruturas de óxido de grafeno podem ser submetidas ao preparo com base no Método de Hummers, que, como comentado, consiste na oxidação do grafite por tratamentos ácidos e posterior redução (química ou térmica) a partir do grafite em flocos naturais, com diâmetro médio de 20 mm e pureza de 99,25%, utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) concentrados para oxidar a camada de grafite. Com o auxílio de agitação mecânica e temperaturas controladas, as camadas de grafite oxidadas são esfoliadas. Em seguida, 30% de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é adicionado à suspensão para eliminar o excesso de  $KMnO_4$  e os produtos desejados são enxaguados com água deionizada. O Método de Hummers é o principal método que introduz nas superfícies muitos compostos com grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas ( $-COOH$ ), aldeídos ( $-C=O$ ) e álcoois ( $-OH$ ), sendo essenciais na maior adsorção de moléculas do sensor alvo.

## 3.2 Óxido de Titânio - $TiO_2$

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um material cerâmico muito atrativo por suas múltiplas aplicações. É tradicionalmente usado como pigmento branco em tintas, como branqueador de papéis, em cosméticos, em aplicações fotocatalíticas, como células solares, descontaminação de efluentes industriais, suporte catalítico e em sensores [24].

Algumas propriedades deste material fazem com que o seu uso seja vantajoso, como o baixo custo, baixa toxicidade, facilidade de manuseio e resistência à corrosão fotoinduzida. Este material é um semicondutor do tipo n e possui amplo band-gap (3,0 a 3,5 eV) e é também empregado, como camada dielétrica (*high-k*) na fabricação de dispositivos semicondutores [25, 26].

Esse material possui três estruturas cristalógicas ilustradas na figura 3.4: rutilo, anatase e brookita. As estruturas anatase e rutilo, mais comuns, são tetragonais, a brookite é ortorrômbica e o dióxido de titânio (B) é monoclinico. Em todos os três polimorfos, o titânio é coordenado octaédricamente pelo oxigênio, mas a posição do octaedro difere entre polimorfos.

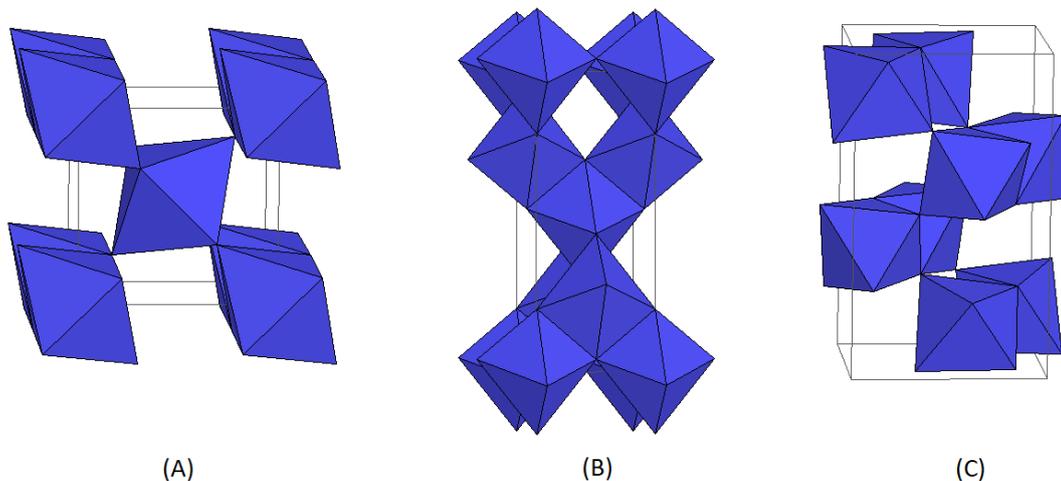


Figura 3.4 – Estrutura cristalina dos minerais de Titânio. Estruturas cristalográficas do a) rutilo, b) anatase e c) brookita. [26]

As propriedades funcionais do TiO<sub>2</sub> estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina. Entre as três formas cristalográficas do TiO<sub>2</sub>, o rutilo é a fase termodinamicamente estável e tem sido largamente aplicada nas áreas de tintas, cosméticos, suporte em catálise e fotocatalise. A forma anatase é favorecida no campo da fotoeletroquímica e das células solares, possui dureza superior à do vidro e índice de refração elevado [27].

O uso do dióxido de titânio em sensores também é amplo, sendo possível citar primeiramente seu uso em biossensores por ser um material biocompatível. Esses sensores são classificados como sensores químicos, utilizados para detectar componentes biológicos, nos quais o processo bioquímico é a fonte do sinal analítico do sensor. O dióxido de titânio, portanto, pode ser usado como filme fino na fabricação de sensores de pH, de colesterol ou de glicose [28]. Uma outra aplicação do dióxido de titânio é no sensoriamento de gás. Como exemplo, tem-se os sensores de gás amônia que, por ser um gás tóxico, é muito importante ter o controle da sua concentração no ar.

O interesse da utilização dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> para o sensoriamento do pH está justamente no fato desse óxido metálico possuir sensibilidade à alteração de pH que pode ser

amplamente difundida em diversos campos, desde a agricultura até a medicina. As principais vantagens de desenvolver sensores de pH baseados em nanotubos de  $\text{TiO}_2$  está na dimensão da nanoescala, possibilitando uma grande área superficial, além desse óxido apresentar uma grande presença de grupos de hidroxila. As hidroxilas são grupos sensíveis à alteração de íon  $\text{H}^+$  na solução, o que contribui para a sensibilidade do sensor. Além disso, esse óxido possui uma boa estabilidade química o que permite que o sensor possa atuar em faixa mais larga, em soluções com pH extremamente ácido e alcalino.

A literatura reporta que os sensores de pH baseados em nanotubos de  $\text{TiO}_2$  utilizam a equação de Nernst para definir sua sensibilidade. Essa equação, em eletroquímica, é amplamente utilizada para a obtenção da variação de potencial de acordo com uma reação química, no caso, a quantidade de íons de Hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e reporta valores de aproximadamente  $-54,5 \text{ mV/pH}$  de sensibilidade [29], o que mostra uma sensibilidade interessante pela medida ser em mV mas que se distancia um pouco do valor ideal obtido pela equação de Nernst de  $-59 \text{ mV/pH}$  [29]. Em detrimento disso, a elaboração de multi camadas compósitas pode ser uma ferramenta interessante para melhorar a eficiência e sensibilidade da aplicação de dióxido de titânio em sensores de pH.

Existe também uma maneira de aumentar a sensibilidade dos sensores de pH baseados em  $\text{TiO}_2$  pela irradiação da luz ultravioleta (UV) por longos períodos, acarretando em propriedades autolimpantes e antibacterianas e reflete em uma melhora da sensibilidade que alcança valores de  $-59,3 \text{ mV/pH}$  e  $-59,2 \text{ mV/pH}$ , ou seja, próximos dos valores ideais [29]. A irradiação por luz UV pode ser também uma metodologia interessante para a aplicabilidade em sistemas de multicamadas para sensores.

### 3.2.1 Síntese $\text{TiO}_2$ - Anodização Eletroquímica

A anodização é uma das principais técnicas de obtenção de materiais nanoestruturados de dióxido de titânio que consiste em configuração de uma célula eletrolítica na qual um eletrodo de titânio é utilizado como anodo, eletrodo positivo, e um eletrodo de platina como cátodo, eletrodo negativo. Existem diversas composições do eletrólito para a anodização eletroquímica na qual uma delas é uma solução composta de etileno glicol, água e fluoreto de amônia. O titânio é utilizado como ânodo devido ao fato do anodo ser o eletrodo que perde elétrons durante a reação e sofre oxidação. O processo de oxidação do titânio pela anodização acontece principalmente pelo fato do titânio apresentar uma alta afinidade com o oxigênio, que se intitula de passivação. [30, 31]

Para que a anodização ocorra, pode-se aplicar uma tensão (chamado de método potenciostático) ou uma corrente (denominado também de método galvanostático) [30] no sistema para que ocorra o fluxo de elétrons de um eletrodo para o outro. Esse sistema, os elétrons são transportados pelos íons que são atraídos pelos campos elétricos criados com a aplicação de tensão nos eletrodos criando uma força direcional pela perda de elétrons do titânio em direção a deposição na platina. Uma vez que ocorre essa movimentação dos elétrons, ocorre a formação

de linhas de corrente e o fluoreto presente no eletrólito vai perfurando a estrutura da camada de óxido do titânio o que resulta na formação dos nanoporos e nanotubos de dióxidos de titânio na superfície do eletrodo. A figura a seguir ilustra a disposição dos componentes para o processo de anodização.

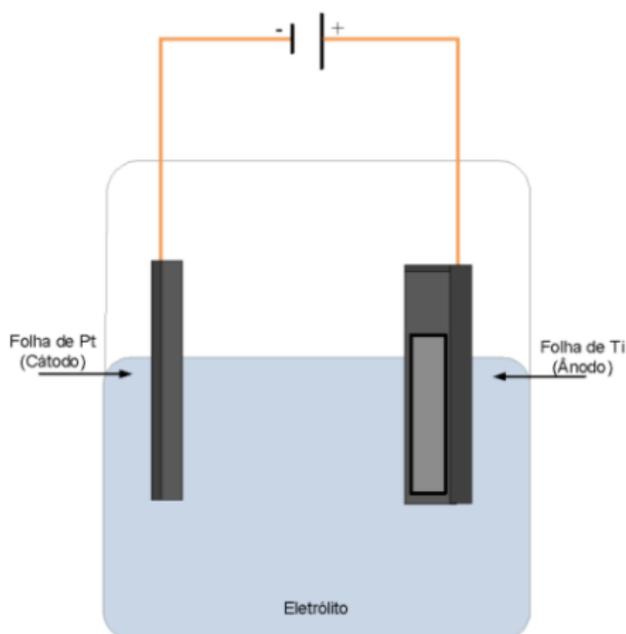


Figura 3.5 – Configuração da célula eletroquímica do processo de anodização do Titânio.[29]

No processo de oxidação anódica, alguns parâmetros apresentam forte influência no resultado das amostras de nanotubos formados, sendo os principais a composição do eletrólito, a tensão utilizada, o tempo de anodização, a proximidade dos eletrodos e a temperatura da solução [32].

A composição da solução é um importante parâmetro pois influencia no valor do pH pois dependendo do tipo de material do eletrodo, torna-se mais fácil ou difícil o processo de oxidação. Assim pode-se encontrar composições de solução que utilizam ácidos mais fortes tais como o ácido fluorídrico (HF) em porcentagens de 0,5wt a 2wt% HF. A fonte influencia de modo que conforme a tensão aumenta, o diâmetro da boca do NT aumenta também [32]. O tempo de anodização vai estar relacionado com o tamanho dos NTs obtidos de maneira que quanto maior o tempo de anodização, maior o tamanho. Além disso, a proximidade dos eletrodos pode apresentar relação com a geometria dos nanotubos no qual quanto mais distantes os eletrodos estiverem, a boca do NT tende a ficar mais arredondada e quanto mais próximos, a boca tende a ficar mais oval.

Outro parâmetro interessante é a temperatura da solução na qual a temperatura menor, os nanotubos tendem a ficar mais compridos e em temperatura maior, os nanotubos tendem a ficar com menor comprimento pois o processos de oxidação e corrosão ocorrem numa velocidade

acelerada. Uma possível alteração da temperatura pode acarretar em comprimentos diferentes e alterar o relevo da parede, podendo deixá-la mais rugosa. Isso porque durante a anodização ocorre um processo de dissolução e dissociação dos elétrons no qual a superfície do Titânio é corroída pelo fluoreto e, ao mesmo tempo, oxidada pela água, seguindo a presença das linhas de corrente criadas pela confecção de eletrodo o que confere a estrutura de tubo em escala nanoscópica.

### 3.3 Dupla Camada TiO<sub>2</sub>/ GO

Na sua detecção, pode-se usar o nanocompósito de TiO<sub>2</sub>/ GO, feito com matriz de dióxido de titânio e óxido de grafeno reduzido como fase dispersa [33, 34]. A elaboração desse nanocompósito possui sua importância pela utilização dos nanotubos de dióxido de titânio sendo este o óxido metálico interessante devido a sua estrutura física e química de superfície, biocompatibilidade e resistência à corrosão, além das suas propriedades elétricas e de transporte de cargas [35]. O grafeno, por outro lado, é reportado como um material promissor na interação com moléculas de hidrogênio devido a seu alto valor de área superficial e boa estabilidade química, sendo aplicado em pesquisas de conversão e armazenamento deste gás. Porém, existem trabalhos que reportam que o grafeno possui um baixo grau de absorção das moléculas de H<sub>2</sub> em condições ambiente de temperatura e pressão, com nível de adsorção de 0,1 wt% em 10 bar e 0,067 wt% a 57 bar, respectivamente [36], ou seja, inferiores a 0,1%.

Essa barreira ocorre devido ao fato da interação entre o grafeno e os átomos de hidrogênio ocorre nas folhas externas o que dificulta a penetração desse elemento entre as camadas gráficas. Outra dificuldade na aplicação do grafeno nesses sensores diz respeito a adsorção do hidrogênio nas camadas de grafeno para assim poder quantificar os íons e realizar a medida. Assim, a combinação de materiais de grafeno com outro material é almejada para promover um método prático, simples e que aumente a capacidade de armazenamento do hidrogênio pelo grafeno [37]. A boa notícia é que, devido à hibridização sp<sup>2</sup> da estrutura do grafeno, esse óxido pode ser facilmente modificado de modo a promover a funcionalização ou dopagem deste material e também, quando combinado com outro nanomaterial, permite a miniaturização do dispositivo alcançando sensores portáteis e eficazes.

A combinação entre o óxido de grafeno e os nanotubos de dióxido de titânio se torna interessante no momento em que os nanotubos podem agregar biocompatibilidade e resistência à corrosão, interessantes do ponto de vista das amostras que variam de soluções, alcalinas ou ácidas, e de sistemas podendo ser biológicos. E por outro lado, o grafeno potencializa as propriedades elétricas e atua como uma interface entre os grupos hidroxilas e tem seu armazenamento melhorado com o TiO<sub>2</sub>. A literatura reporta trabalhos recentes de aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio pelo grafeno e nanotubos de carbono devido ao favorecimento na absorção de átomos de H<sub>2</sub> pelos átomos de carbono pela própria estrutura do TiO<sub>2</sub>. O dióxido de titânio com o grafeno é uma combinação vantajosa pois

causa uma variação eletrônica na monocamada de carbono do grafeno e favorece a interação entre os átomos de hidrogênio H e essa multicamada  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ . Assim, a multi camada  $\text{TiO}_2$  e grafeno aumenta a energia da ligação com moléculas de hidrogênio alcançando valores de 2.8 eV [38], devido ao átomo de carbono nesse sistema funcionar como um centro de nucleação para absorção do átomo de hidrogênio.

### 3.3.1 Síntese do $\text{TiO}_2/\text{GO}$

Um exemplo de obtenção da dupla camada  $\text{TiO}_2/\text{RGO}$ , encontrado na literatura, utiliza, inicialmente, uma camada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou lâminas de titânio. Os filmes de GO, podem ser depositados a partir de diversas técnicas possíveis (spray-pirólise, spin-coating, etc), sendo que dentre elas a deposição dos filmes no substrato realizada via dip-coating foi o que apresentou os resultados mais satisfatórios. [28]

A escolha da técnica e dos parâmetros adequados para a aplicação que se deseja, no caso do trabalho citado, um sensor de gás é essencial, uma vez que a rota interfere diretamente na espessura e na morfologia do filme depositado. O recobrimento por dip-coating apresenta como vantagem ser uma técnica de baixa complexidade e conseqüentemente de baixo custo, o que a torna favorável para uma aplicação a nível industrial. A figura 3.6 abaixo indica o modo de fabricação através desta técnica. [28, 39]

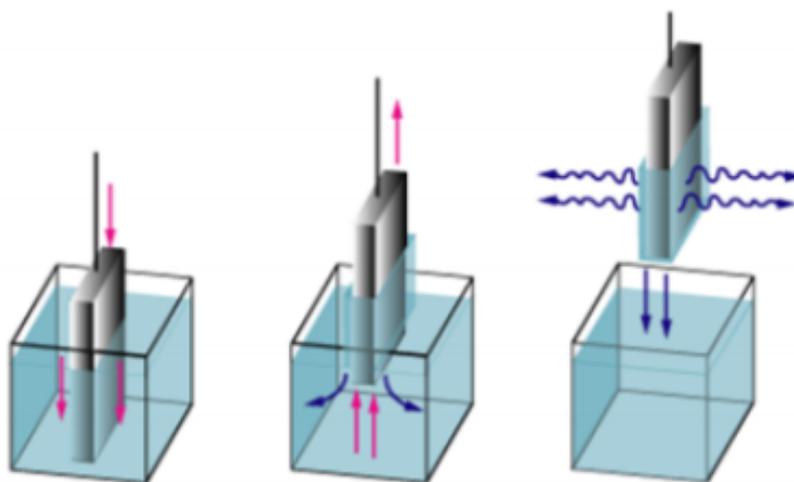


Figura 3.6 – Desenho esquemático de demonstração de técnica obtenção de filmes por de Dip-coating [28]

O método de recobrimento por dip-coating consiste na deposição por imersão. Através desta técnica, a solução com os chamados “precursores” ou “dopantes” para formação do filme fino é preparada e o substrato sendo este óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou Titânio (Ti), com a camada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , é preso a uma garra e imerso nesta solução. [28,39] Ao ser imerso, a solução é depositada. Em seguida o substrato é retirado e durante sua retirada o

solvente evapora, mantendo o dopante e formando o filme. Ao fim, os filmes depositados sobre o substrato são submetidos a exposição a luz halógena para a secagem do filme fino sob o substrato.

A retirada deve ser feita em velocidade adequada, de acordo com a espessura do filme desejada. Velocidades de retirada muito altas geram a deposição de um filme mais espesso, assim como maior quantidade de deposições aumentam a espessura do filme. Nesse processo, vale também ressaltar a escolha dos compostos adequados (dopante e solvente da solução, e substrato). [28,39]

### 3.4 Técnicas de Caracterização de Materiais - Grafeno e Titânio.

As técnicas instrumentais de análise são utilizadas para a caracterização de materiais visando entender diferentes aspectos relacionados à composição (massa molar, número de oxidação, etc.) e estrutura (ligações químicas, fase cristalina, etc.) e morfologia de materiais [40]. Esse estudo permite explorar as propriedades químicas, físicas, mecânicas e ópticas que são fundamentais para entender a ciência dos materiais em questão e depois aplicar os conhecimentos científicos em prática industrial. Desta forma a caracterização auxilia a determinação da possível aplicabilidade dos compostos estudados.

Tabela 1. Algumas das principais técnicas de caracterização.

Análise	Técnica
Composição química de materiais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorção atômica e molecular;</li> <li>• Fluorescência;</li> </ul>
Espectroscopia óptica e vibracional	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectroscopia na região do UV-vis;</li> <li>• Espectroscopia na região do infravermelho,</li> <li>• Espectroscopia Raman;</li> </ul>
Estrutura cristalina de materiais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Métodos de difração de Raios X;</li> <li>• Microscopia eletrônica de transmissão;</li> </ul>
Microestrutura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microscopia eletrônica de varredura;</li> <li>• Microscopia de varredura por sonda mecânica (Microscopia de Força Atômica - AFM, Microscopia de corrente de tunelamento - STM);</li> </ul>
Propriedades térmicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG)</li> </ul>

Dentre as técnicas de caracterização disponíveis, as de espectroscopia oferecem boas opções de análises qualitativas e quantitativas da composição. As técnicas espectroscópicas se diferenciam pelo tipo de interação da luz com a matéria, sendo possível analisar efeitos de reflexão, refração, transmissão, emissão, absorção etc., bem como pelo tipo de informação que pode ser extraída. Técnicas de microscopia também são de grande importância para caracterização morfológica da amostra, transmitindo informações a respeito de seu processamento e propriedades apresentadas pelo material. Na tabela 1 são apresentadas algumas técnicas de caracterização e os tipos de análises que podem ser realizadas por elas.

Dentre as principais técnicas de caracterização dos materiais a Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Espectroscopia UV-vis e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/ EDS) podem ser empregadas no estudo, aqui, proposto.

### 3.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico, permitindo assim sua identificação. É uma técnica que usa uma fonte de laser, que ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando fótons de mesma energia ou de energia diferente da incidente.

Com a incidência do laser em um material, podem acontecer dois fenômenos. Em um deles, o espalhamento é chamado de elástico (todos os fótons incidentes são refletidos com mesma energia) e este não é de interesse, denominado espalhamento Rayleigh. Entretanto, o mais importante é efeito inelástico (outro fenômeno, no qual há uma variação de energia), também conhecido como efeito Raman, que possibilita obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto em análise a partir dessa diferença de energia. Isto gera uma assinatura de cada material irradiado, o que pode ser assemelhado à identidade do material, tal como uma impressão digital do mesmo.

Essa impressão digital do material é obtida pelas chamadas bandas ou espectros gerados. No caso do grafeno, o interessante se apresenta nas bandas D, 2D e G. Na figura 3.7 é apresentado um espectro Raman, típico, do grafite, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). Analisando os espectros Raman desses materiais é possível observar que em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  ocorre a chamada banda G, já perto de  $1300\text{ cm}^{-1}$  ocorre a banda D relacionada com os defeitos do material. Além disso, é também possível obter pelo espectro da figura 3.7 um estudo dessas bandas que permite caracterizar o grafeno, pois a banda G é causada pelo estiramento da ligação carbono-carbono, e a banda D se manifesta na presença de defeitos no material, que nesse caso é correspondente ao teor de grupos hidroxilas, carboxilas e epóxis dos nossos materiais de GO/ RGO. Essa técnica foi escolhida por ser comum na caracterização de materiais de carbono, por conseguir detectar pequenas variações nas propriedades do material e por ser uma ferramenta não destrutiva, uma vez que as amostras são frágeis para a análise. Para o

estudo das propriedades optoeletrônicas, a partir das informações das bandas D e G geradas pelo Raman, podemos quantificar e analisar a densidade de defeitos (nD) da estrutura e a distância entre os defeitos (LD).

No estudo de materiais de carbono a espectroscopia Raman também permite a caracterização estrutural de substâncias. Este tipo de espectroscopia mensura os modos de vibração dos fônons do material após a excitação com fótons de luz na região do visível.

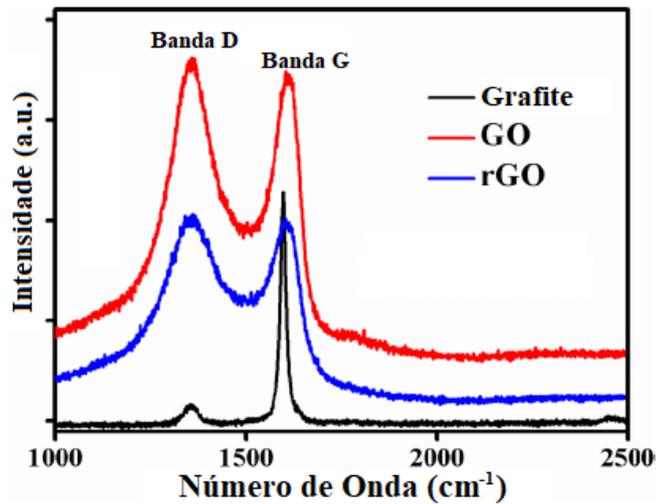


Figura 3.7 – Espectros Raman de amostras de grafite, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). Adaptado [41].

Por outro lado, a espectroscopia Raman também é uma importante ferramenta na identificação de amostras de materiais de titânio.

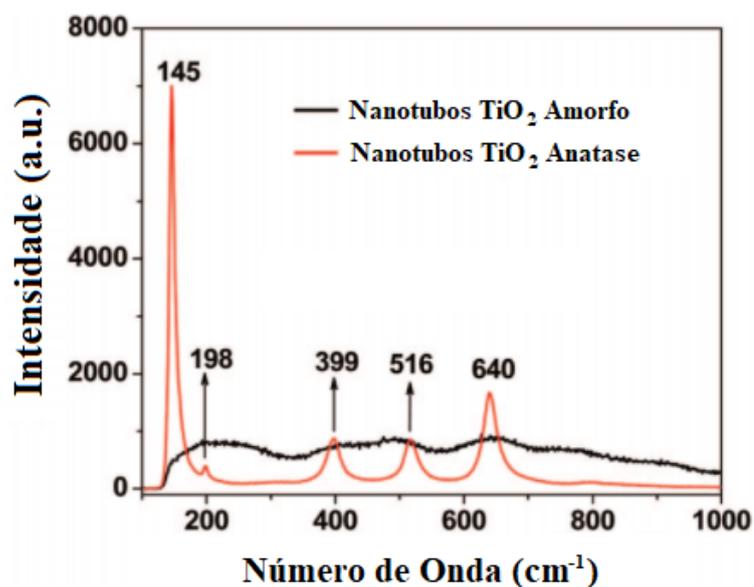


Figura 3.8 – Espectros Raman de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Adaptado [42].

Neste caso, as bandas possuem comportamentos mais relacionados à estrutura cristalográfica presente naquela amostra. No caso da formação dos TiO<sub>2</sub> NTs, o espectro Raman característico pode ser observado na figura 3.8 no qual é possível identificar as quatro bandas principais. A primeira banda é manifestada em aproximadamente 140 cm<sup>-1</sup> correspondente ao chamado E<sub>G</sub> com sua segunda harmônica em 198 cm<sup>-1</sup>. Além desses, pelo espectro Raman também é possível identificar o pico B<sub>1G</sub> em aproximadamente 398 cm<sup>-1</sup> e os picos A<sub>1G</sub> e E<sub>G</sub> em 515 cm<sup>-1</sup> e 640 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Todas bandas correspondentes à fase anatase do material.

### 3.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoemissão (PES) é um tipo de técnica experimental utilizada para determinar a energia relativa dos átomos e moléculas, identificando assim as energias de ligações (*binding energy*) que ocorrem especificamente naquele material, permitindo uma análise da sua composição. A espectroscopia de fotoemissão de elétrons é o principal método para analisar os estados eletrônicos em sólidos. Com esse método, podemos variar a energia e o ângulo que são emitidos os elétrons, a fim de buscar todos os estados eletrônicos preenchidos do sólido e determinar suas propriedades, caracterizando-o. O foco do método são experimentos relacionados à banda de valência ou a mais externa. Os métodos de espectroscopia de fotoemissão diferem do tipo de fonte de radiação que é utilizado, podendo ser ultravioleta (UPS) ou raios x (XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é a principal técnica aplicada para o estudo dos sistemas de grafeno. Consiste em métodos analíticos de superfície com a função de fornecer informações sobre oxigênio e carbono. O XPS é utilizado para análise de superfície de materiais bidimensionais ultrafinos e pela deconvolução de cada uma das bandas detectadas pela incidência do raio-X, é possível identificar especificamente qual o tipo da ligação envolvida na estrutura do material e a intensidade com que ela se manifesta em cada um dos casos.

Na figura 3.9 é possível observar os espectros característicos das amostras de grafeno por XPS descritos basicamente pela presença de quatro picos sendo os primeiros em aproximadamente 286 a 289 eV correspondente a interação da carboxilas (O-C=O), hidroxilas (C-O) e cetona (C=O). Os demais picos estão relacionados à estrutura do carbono em 285 a 284 eV, indicando sua hibridização sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup>. No grafeno tem-se a maior manifestação da estrutura do carbono sp<sup>2</sup> correspondente ao pico em 284 eV, conforme demonstrado na figura 3.9. Já quando se tem a incorporação do oxigênio do GO, observa-se uma manifestação maior do pico das hidroxilas e carboxilas com uma potência maior do que o pico da hibridização sp<sup>2</sup>. Já nos espectros de amostra de RGO, observa-se a redução dos picos das hidroxilas e carboxilas mas marcando a diminuição delas, caracterizando assim a redução do teor de oxigênio desse material, conforme o esperado.

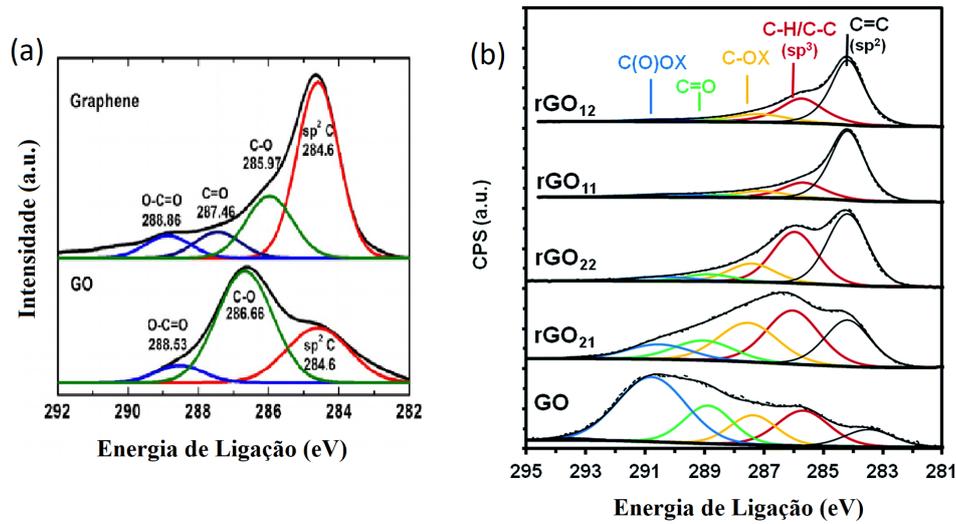


Figura 3.9 – Espectros de XPS que determinam o nível de oxidação de materiais de grafeno. (a) Diferença da deconvolução das bandas de grafeno e óxido de grafeno (GO). [43] (b) Deconvolução das bandas de materiais de grafeno em diferentes níveis de oxidação, no qual as amostras são hidrazina (rGO<sub>11</sub>), boro-hidreto de sódio (rGO<sub>21</sub>), hidrazina GO reduzido (rGO<sub>12</sub>) e borohidreto de sódio GO reduzido (rGO<sub>22</sub>). [44]

### 3.4.3 Espectroscopia UV/ visível

A espectroscopia UV-vis baseia-se na incidência de um feixe de luz UV em um material e que pode ser absorvido ou refletido pela matéria. Esse tipo de espectroscopia promove uma análise do quanto determinado material absorve a radiação eletromagnética na faixa do visível ou do ultravioleta e a partir da quantidade de luz absorvida, é possível relacionar os tipos de ligações e concentração da sua amostra. O resultado dos espectros são formam um gráfico da absorbância versus o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível.

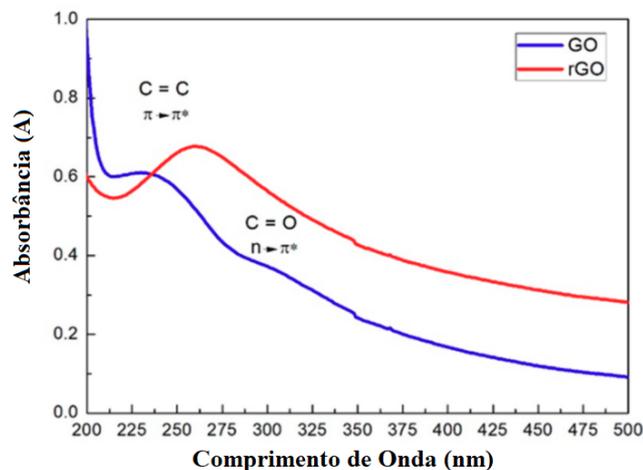


Figura 3.10 – Espectros UV-vis de amostras de óxidos de grafeno. Adaptado [45]

Na figura 3.10 é possível verificar os espectros UV-vis das amostras de GO/ RGO é possível verificar a presença de duas bandas: uma em 230 nm relacionada à transição  $\pi$ - $\pi^*$  de ligações C-C dos anéis aromáticos e outra em aproximadamente 300 nm que é associada à transição n- $\pi^*$  de ligações C=O, validando a obtenção dos grupos de Oxigênio na estrutura do grafeno.

### 3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais utilizadas para análise morfológica de materiais. Trata-se de uma microscopia de alta definição (resolução de até nanômetros) que tem como princípio de funcionamento a emissão de um feixe de elétrons produzido por uma fonte de filamento de Tungstênio. O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em uma imagem. O MEV é a principal técnica de caracterização para analisar e estudar o crescimento de nanotubos de dióxido de Titânio, sendo possível caracterizar seu comprimento, diâmetro, distribuição e análise qualitativa do crescimento do tubo. Na figura 3.11 é possível observar duas imagens de nanotubos caracterizados por MEV na qual à esquerda é possível identificar a distribuição, formato, espessura e diâmetro dos nanotubos obtidos e à direita tem-se uma imagem da perspectiva longitudinal dos nanotubos sendo possível identificar seu tamanho.

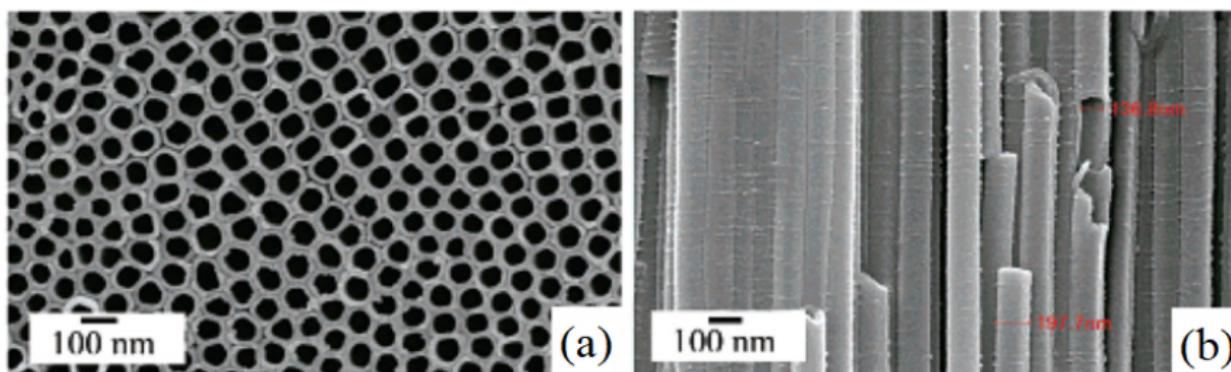


Figura 3.11 – Microscopia Eletrônica de Varredura de nanotubos de Ti. a) Vista superior dos  $\text{TiO}_2$  NTS. b) Corte transversal dos  $\text{TiO}_2$  NTS. Adaptado de [46].

É uma técnica de bastante interesse para a caracterização morfológica do sistema proposto de  $\text{TiO}_2$ /GO. Pela análise da morfologia por MEV é possível identificar o tamanho dos nanotubos e a interação dos mesmos com a camada de óxido de grafeno (GO) tais como o apresentado em trabalhos no desenvolvimento de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  para aplicações fotocatalíticas da figura 3.12 [46].

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com outros materiais de grafeno, tais como o óxido de grafeno reduzido (RGO), também é reportada na literatura como exemplificado pela figura 3.13. Essa caracterização foi retirada de um estudo

sobre o desenvolvimento de para a fabricação de sensores químicos com para a identificação de gases [47] e mostra sucesso na observação da interação dos nanotubos com o óxido de grafeno reduzido.

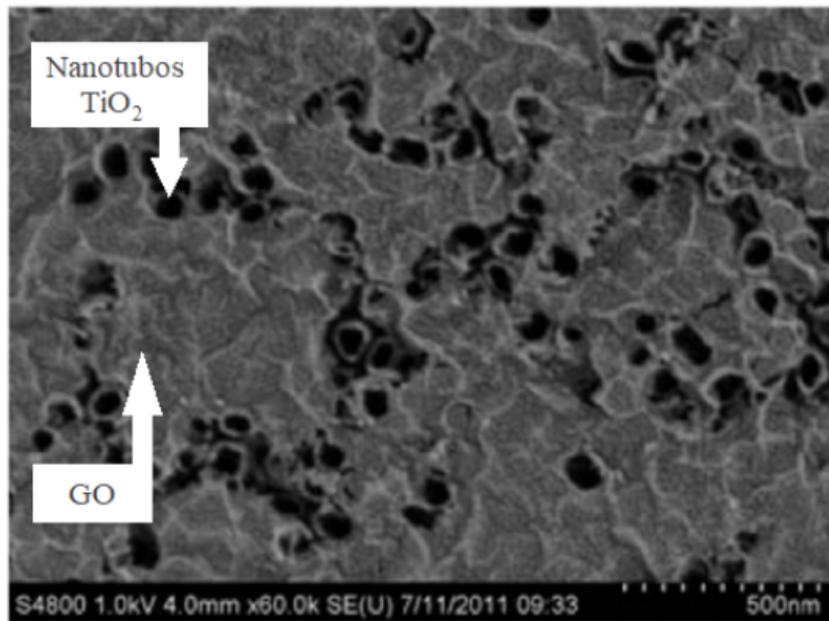


Figura 3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema de TiO<sub>2</sub>/ GO. Adaptado de [46].

Neste estudo é possível exemplificar a aplicação do MEV para a caracterização desses sistemas TiO<sub>2</sub>/RGO no qual na região da superfície do composto TiO<sub>2</sub>/ RGO é claramente visível onde se localiza a área de TiO<sub>2</sub> puro e a área de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com RGO.

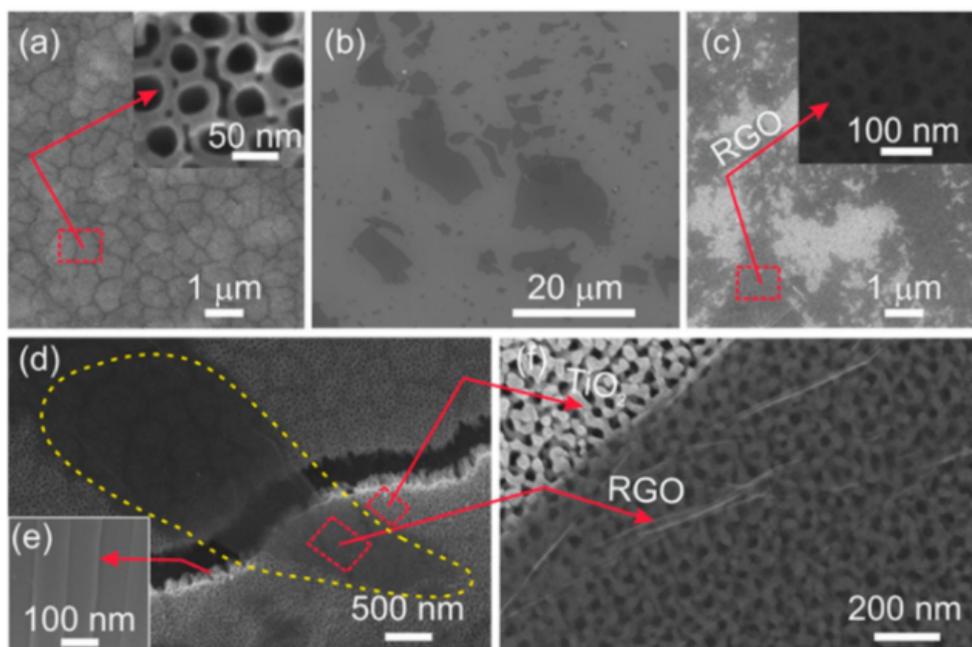


Figura 3.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema de TiO<sub>2</sub>/ RGO [47].

## 3.5 Dispositivos Eletrônicos

### 3.5.1 Sensores

Na eletrônica, um sensor pode ser definido como qualquer componente ou circuito eletrônico que permite analisar condições de entrada recebendo um estímulo, retornando um sinal elétrico de saída como resposta [48]. Thomazini Albuquerque (2020) afirmam que sensores são instrumentos sensíveis a uma forma de energia (luminosa, térmica e cinética), relacionando informações sobre essas grandezas que precisam ser medidas, como temperatura, pH, pressão, velocidade, corrente, aceleração, posição, entre outras.

Tal estímulo recebido pelo sensor eletrônico pode ser amplificado ou modificado pelo dispositivo, baseando-se no objetivo final do sinal elétrico da saída em forma de tensão elétrica, corrente ou carga elétrica.

Os sensores são classificados de acordo com o tipo de conversão do estímulo recebido para o sinal elétrico de saída. Podem ser chamados de sensores diretos ou complexos. Os sensores diretos são aqueles que realizam a conversão direta de energia ou estímulo em um sinal elétrico, utilizando o efeito físico apropriado para a geração desse sinal enquanto o sensor complexo utiliza de um ou mais transdutores de energia para realizar esta conversão [49].

Dally, Riley e McConnel (1993) afirmam que transdutores são dispositivos que transformam uma forma de energia em qualquer outro tipo, como também afirmam que os estímulos de entradas dos sistemas dependem inteiramente do sistema não elétrico a ser estudado.

Na figura 3.14 é apresentado um esquema de diferenciação entre um sensor e um transdutor.

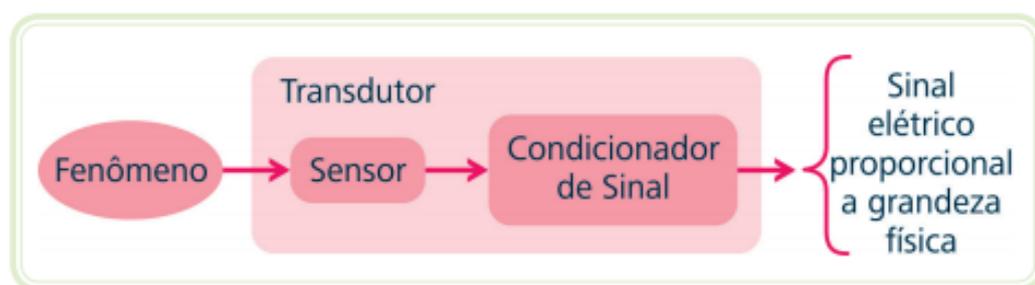


Figura 3.14 – Diferenciação entre um sensor e um transdutor. Fonte: Seidel (2011).

Como esses dispositivos operam com diferentes princípios, para compreender o seu desempenho, é indispensável um conhecimento multidisciplinar prévio, tais como a física, a eletrônica e a química, por exemplo.

### 3.5.2 Características Fundamentais de Sensores

Uma série de características de um sensor devem ser levadas em consideração, para que se ele adequa a determinada aplicação.

Segundo Ruiz, García Noguera (2010) no momento de seleção, é necessário observar alguns aspectos para se obter um melhor rendimento do sensor como velocidade de resposta, local/meio de uso, flexibilidade de funcionamento, tensão de alimentação, consumo de corrente, faixa de temperaturas de funcionamento, possíveis interferências e resistência a ação de agentes externos.

Serão analisadas algumas dessas características de acordo com o foco deste trabalho.

#### 3.5.2.1 Função de Transferência

Para cada sensor, existe uma relação de entrada e saída ideal ou teórica (estímulo-resposta) e se for idealmente projetado, fabricado, operado e manuseado de maneira ideal, sempre representaria o verdadeiro valor do estímulo.

A função de transferência representa a relação entre o estímulo e a resposta sinal elétrico  $S$  produzido pelo sensor, e essa relação pode ser escrita como  $S = f(s)$ , em que o estímulo  $s$  é desconhecido e o sinal de saída  $S$  é medido. O inverso ( $f^{-1}(S)$ ) da função de transferência, calcula o estímulo do sensor à resposta  $S$ .

O sensor então é acoplado a um sistema de medição e "quebra o código  $S$ ", inferindo o valor desconhecido de  $s$  a partir do valor medido de  $S$ . Assim, no sistema de medição, uma função de transferência inversa ( $f^{-1}(S)$ ), que será denotada por  $F(S)$ , é empregada para obter o valor do estímulo [47].

#### 3.5.2.2 Modelo Matemático

Uma lei física ou química, que constitui uma base para a operação do sensor, deve ser conhecida, e se esta pode ser expressa na forma de uma fórmula matemática, pode ser usada para calcular a função de transferência inversa do sensor, invertendo a fórmula e calculando o valor desconhecido de  $s$  do  $S$  medidor.

Nesse caso, caso, a resposta  $S$  é a tensão medida e  $v$  é a função de transferência inversa  $F(S)$  (Equação 1).

$$d = \frac{v}{E} \cdot D \quad (\text{Equação 1})$$

Na equação 1,  $E$  é a tensão de referência,  $D$  é o deslocamento máximo (escala completa) e ambos são constantes. A partir desta função, podemos calcular o deslocamento  $d$  da tensão medida  $v$ .

### 3.5.2.3 Aproximação de Funções

A aproximação de funções pode ser vista como um ajuste de curva de valores observados experimentalmente aos valores calculados, devendo ser simples o suficiente para facilitar sua compreensão.

A função de transferência mais simples é linear, que corresponde a uma linha reta com interceptação em A e inclinação B, que às vezes é chamada de sensibilidade (uma vez que o quanto maior este coeficiente, maior será a influência do estímulo), representada pela seguinte equação (Equação 2):

$$S = A + B.s \quad (\text{Equação 2})$$

Na equação 2, a saída S é uma das características do sinal elétrico de saída, podendo ser sua amplitude, fase, frequência, modulação por largura de pulso (PWM) ou um código digital, dependendo das propriedades do sensor, condicionamento de sinal e circuito de interface.

Observe que a equação 2 assume que a função de transferência passa, pelo menos teoricamente, pelo valor zero do estímulo de entrada. Entretanto, em alguns casos, isso não ocorre e é necessário referenciar o sensor não a zero, mas a algum valor de referência de entrada mais prático  $s_0$ .

Se a resposta do sensor  $s_0$  for conhecida para essa referência de entrada (calibração), a equação 2 pode ser reescrito na forma:

$$S = S_0 + B.(s - s_0) \quad (\text{Equação 3})$$

Poucos sensores são verdadeiramente lineares e assim, as equações 2 e 3 são apenas uma aproximação linear da resposta de um sensor não linear. Em muitos casos, quando a não linearidade não pode ser ignorada, a função de transferência pode ser aproximada por uma infinidade de funções matemáticas lineares, como a logarítmica e exponencial, por exemplo [48-50].

### 3.5.2.4 Sensibilidade

A sensibilidade (ou ganho) é a razão entre o sinal de saída e o de entrada para um determinado sensor [51].

É o quociente entre a variação de uma indicação de um sistema de medição e a variação correspondente do valor da grandeza medida. Além disso, essa variação deve ser grande quando comparada à resolução [52].

Além disso, o coeficiente B nas equações 2 e 3 anteriormente citadas, é chamado de sensibilidade. Para uma função de transferência linear, a sensibilidade é um número fixo, enquanto

que para funções transferência não linear, possui diferentes sensibilidades em diferentes pontos em intervalos de estímulos.

No caso de funções de transferência não lineares, a sensibilidade é definida como uma primeira derivada da função de transferência (Equação 4):

$$b_i(s_i) = \frac{dS(s_i)}{d_i} \equiv \frac{\Delta S_i}{\Delta s_i} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $\Delta s_i$  é um pequeno incremento do estímulo de entrada e  $\Delta S_i$  é a mudança correspondente na saída S da função de transferência [48].

### 3.5.2.5 Precisão

É a característica relativa ao grau de repetibilidade (mesmo procedimento, operadores, sistema de medição, condições de operação e local onde são realizadas medidas repetidas de um objeto num curto espaço de tempo) ou reprodutibilidade (diferentes procedimentos, operadores, sistema de medição, condições de operação e local onde são realizadas medidas repetidas do mesmo objeto) do valor medido [53].

No entanto, todo sensor possui um erro de leitura que pode ser maior ou menor, conforme o tipo de grandeza medido, as condições de operação, estado de conservação e sua qualidade [51].

É geralmente expressa numericamente por características como o desvio-padrão, variância ou o coeficiente de variação, sob condições especificadas de medição [52].

De acordo com Fraden (2004), para se melhorar a precisão, é necessário que o número de fatores que contribuem para o erro seja reduzido. A calibração do sensor sob condições selecionadas pode ser realizada para este fim.

### 3.5.2.6 Exatidão (Accuracy)

A exatidão expressa a proximidade da concordância entre um valor tido como verdadeiro e o valor encontrado na análise. Consiste no erro da medida realizada por um transdutor em relação a um medidor padrão (valor de referência) [51], conforme pode ser visto na figura 3.15.

De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2012), a exatidão é a aptidão de um instrumento de medição em dar respostas próximas a um valor verdadeiro.

### 3.5.2.7 Resolução

Esta especificação representa a menor mudança incremental do parâmetro de entrada que causa uma variação detectável no valor de saída do sensor, podendo ser expressa como uma

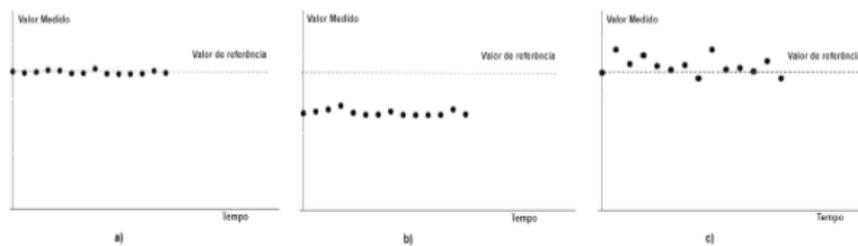


Figura 3.15 – Instrumento (a) Preciso e Exato; (b) Preciso e Não Exato; (c) Não Preciso e Exato. Fonte: Thomazini and Albuquerque (2020).

porcentagem da faixa de leitura (ou da escala total de leitura) ou em valores absolutos. Seu valor pode depender, por exemplo, de ruído ou atrito [53].

### 3.5.2.8 Calibração

A calibração é uma operação que estabelece, sob condições especificadas, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas, utilizando estas informações para estabelecer uma relação visando a obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação.

Ela pode ser expressa por meio de uma declaração, uma função de calibração, um diagrama de calibração, uma curva de calibração ou uma tabela de calibração, e em alguns casos, pode consistir de uma correção aditiva ou multiplicativa da indicação com uma incerteza de medição associada [52].

Normalmente, é suficiente calibrar apenas em alguns pontos de amostra (estímulos) que são gerados por uma fonte de referência conhecida. O objetivo então, é encontrar os coeficientes desconhecidos (parâmetros) da função de transferência invertida para calcular qualquer estímulo na faixa desejável, não apenas nos pontos usados durante a calibração [50].

### 3.5.2.9 Linearidade

A linearidade de um sensor é um tipo de parâmetro que expressa o quanto a sua curva característica se desvia da curva de calibração.

A linearidade é um conceito aplicado a sensores analógicos, em que a curva obtida ao plotar os valores medidos por um sensor sob testes em função de outra grandeza, deve estar de acordo com uma equação de primeiro grau, sendo representado por uma reta (com coeficiente angular positivo ou negativo) [51]. A figura 3.16 abaixo, mostra duas grandezas, sendo uma linear e a outra, não linear.

A linearidade é normalmente especificada em termos do percentual de não linearidade, relativa a medida atual, ao fundo de escala (neste caso costuma-se apresentar as letras FS – full

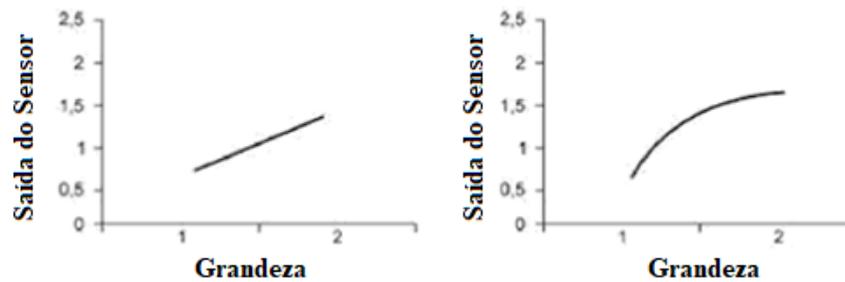


Figura 3.16 – Formas de resposta linear (esquerda) e não linear (direita). Fonte: Thomazini and Albuquerque (2020).

scale – ou outro indicador semelhante) ou faixa dinâmica (FSS – *full span scale*), conforme a Equação 5.

$$\text{Não Linearidade (\%)} = \frac{\text{erro}_{\max}}{\text{Norm}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

Em que  $\text{erro}_{\max}$  representa o erro máximo de saída entre o valor medido pela curva de calibração média (real) e a reta de referência, tida como a curva de calibração ideal e Norm é um normalizador que pode ser a saída atual, o fundo de escala de saída ou a faixa dinâmica de saída [53].

### 3.5.2.10 Faixa de Medição (Range) e Alcance (Span)

A faixa de medição (em inglês, *range*), diz respeito aos valores máximo e mínimo do parâmetro de entrada que podem ser medidos, o qual é informado como um intervalo de valores. Em instrumentos completos, onde a saída já é calibrada, a faixa é estipulada com relação a saída e em alguns contextos, pode-se referir apenas a um intervalo de valores independente deles serem entrada ou saída, ou ainda, variáveis modificadoras.

O alcance, formalmente conhecido por “amplitude de medição” (em inglês, *span*), é um valor que indica a faixa total de operação do sensor, do mínimo até o máximo da sua entrada. Assim como anteriormente, a faixa dinâmica é estipulada com relação a saída do equipamento e para sensores e transdutores a faixa dinâmica é calculada com relação a grandeza que se deseja medir. Pode também ser utilizado apenas para indicar a variação máxima de entrada, saída ou variáveis modificadoras [53].

### 3.5.2.11 Outras Características

Deve-se considerar na especificação dos sensores, algumas outras características como facilidade de manutenção, custo, dimensões, faixa de trabalho, encapsulamento, histerese, resolução, velocidade de resposta e vida útil [51, 54].

### 3.5.3 Classificação de Sensores

Da a grande quantidade de sensores existentes, fez-se necessário classificá-los para uma maior compreensão de sua natureza e funcionamento. Entretanto, essa classificação pode ser realizada de diversas maneiras, desde as mais simples até as mais elaboradas e complexas.

#### 3.5.3.1 Quanto ao funcionamento

Podem ser classificados em sensores ativos e passivos.

- Ativos: requerem uma fonte externa de energia para sua operação, chamada de sinal de excitação, em que é modificado pelo sensor para produzir a saída. Como exemplos tem-se um termistor, um resistor sensível à temperatura, e um extensômetro resistivo, no qual a resistência elétrica se relaciona a uma deformação;

- Passivos: não requerem uma fonte externa de energia para sua operação, uma vez que as condições do meio são suficientes para seu funcionamento, gerando diretamente um sinal elétrico em resposta a um estímulo externo. Como exemplos tem-se um termopar, um fotodiodo e um sensor piezoelétrico [50, 54].

#### 3.5.3.2 Quanto à referência

Podem ser classificados em absolutos e relativos.

- Absoluto: são aqueles que detectam um estímulo em referência a uma escala física absoluta, independente das condições de medição, como por exemplo, um sensor de pressão absoluta, que produz sinal em referência ao vácuo (zero absoluto) em uma escala de pressão;

- Relativo: são aqueles que produzem um sinal que se relaciona a algum caso especial. Um exemplo, são os sensores de pressão relativa para a pressão atmosférica, que produzem um sinal em uma linha de base selecionada que não é pressão zero, por exemplo, para a pressão atmosférica [50].

#### 3.5.3.3 Quanto aos sinais que proporcionam

Podem ser classificados em sensores analógicos e digitais.

- Analógicos: também chamados de sensores contínuos, são aqueles que possuem uma faixa de operação e podem assumir qualquer valor no seu sinal de saída ao longo do tempo. As variáveis (como por exemplo pressão, temperatura, umidade, velocidade, vazão, força, entre outros) são mensuradas por elementos sensíveis com circuitos eletrônicos não digitais;

- Digitais: denominados também como discretos, são sensores que assumem apenas dois valores no seu sinal de saída ao longo do tempo, após serem convertidos por um circuito eletrônico, interpretados como zero (desligado – OFF) ou um (ligado – ON) [51].

As figuras 3.17 e 3.18 abaixo mostram, respectivamente, duas exemplificações de sensores contínuos e um sensor do tipo chave fim de curso (digital).



Figura 3.17 – Sensores contínuos: (a) indicação de uma grandeza analógica e (b) potenciômetro.  
Fonte: Seidel (2011).



Figura 3.18 – Sensor discreto: (a) estados que a chave pode apresentar e (b) chave fim de curso.  
Fonte: Seidel (2011).

Existem ainda outras maneiras de se classificar um sensor, considerando algumas de suas propriedades, que podem ser de um interesse específico. Por exemplo, a tabela 2, adaptado de Fraden (2016), sugere outras classificações de sensores, quanto ao fenômeno trabalhado e estímulo de entrada.

Nessa tabela é possível classificar os sensores por fenômeno de conversão ou por tipo de estímulo que emite, abrindo para uma gama bem grande de grupos voltados para determinadas aplicações.

Dentre os diversos tipos de sensores apresentados na tabela 2, os sensores eletroquímicos serão introduzidos a seguir.

**Tabela 2:** Algumas formas de classificação de sensores. Fonte: Fraden (2016), adaptado.

Tipo de Classificação	Grupos	Exemplos
Fenômeno de conversão	Físico	Termoelétrico, fotoelétrico, fotomagnético, termoelástico, termomagnético
	Químico	Transformação química, processo eletroquímico
	Biológico	Transformação biológica, efeitos no organismo
Estímulo	Acústico	Amplitude de onda, espectro de fase, velocidade de onda
	Biológico	Concentração de açúcares, proteínas, hormônios, antígenos
	Químico	Umidade, pH, concentração de gases, poluentes, íons
	Elétrico	Corrente, resistência, voltagem capacitância, indutância
	Magnético	Campo magnético, condutividade, permeabilidade magnética,
	Óptico	Fase, velocidade e amplitude de onda, índices de reflexão e refração
	Mecânico	Aceleração, velocidade, força, deslocamento, torque, pressão, massa, densidade
	Radiação	Tipo (raio X, infravermelho), energia, intensidade
Térmico	Temperatura, entropia, condutividade térmica	

### 3.5.4 Condicionamento de Sinal Via Sensores

Sinal é a função que fornece a informação acerca do estado ou comportamento de um fenômeno físico e pode ser definido como uma função de uma ou mais variáveis, a qual veicula informações sobre a natureza de um fenômeno físico.

É um dos elementos presentes em todo e qualquer sistema de aquisição e/ou tratamento de dados, e esse sistema, pode ser definido como uma entidade que manipula um ou mais sinais produzindo novos sinais, para determinada função específica, podendo ser do tipo analógico (varia de forma contínua) ou digital (de forma descontínua) [55].

A instrumentação de sinais analógicos, não corresponde a uma fácil tarefa, uma vez que esses sinais possuem amplitudes que inviabilizam sua digitalização direta. Nesse sentido, entram em cena os circuitos condicionadores de sinais, que através do tratamento e da amplificação operacional, apresentam uma maior versatilidade de aplicações [56].

Um sistema de Aquisição de Dados pode de uma forma mais simplificada ser constituído pelos seguintes elementos e circuitos, conforme a figura 3.19.



Figura 3.19 – Modelo em blocos de um sistema de aquisição de dados Fonte: Silva Nogueira (2008).

Os condicionadores de sinais, também conhecidos como conformador de sinal ou pré-amplificador, são circuitos eletrônicos que compatibilizam o sinal de saída do transdutor com as características de entrada exigidas pelos circuitos eletrônicos (conversores analógicos digitais). Podem conter fontes de alimentação, circuitos de calibração, circuitos de balanceamento, amplificação, filtros, etc.

O conversor analógico-digital (A/D) é o circuito responsável por transformar uma grandeza elétrica numa representação binária adequada ao tratamento digital do sinal amostrado e para isso, é necessário que o sinal proveniente do condicionador respeite algumas condições, como: o sinal não deve ultrapassar a faixa de entrada do conversor A/D; a taxa de variação do sinal deve respeitar a taxa de amostragem da aquisição; o sinal deve ser adequado à faixa de entrada do A/D.

O objetivo dessa etapa é transferir o sinal livre de ruídos, interferências e distorções para as etapas de amostragem e conversão, dando ao sinal uma forma e características adequadas e compatíveis com a etapa de amostragem, conferindo-lhe maior qualidade possível a fim de evitar uma transformação inadequada ou indevida, a qual não corresponderia ao sinal real.

Os elementos mais comuns e constantes utilizados no condicionamento de sinais são os filtros (circuitos ou dispositivos capazes de selecionar ou rejeitar uma determinada frequência ou uma faixa de frequências, para tornar o sinal de saída o mais filtrado possível, livre de ruídos e outras interferências) e os amplificadores (circuitos eletrônicos que determinam o condicionamento da amplitude do sinal a ser entregue a etapa de amostragem, utilizando o máximo possível da faixa útil de leitura da amostragem, evitando sinal de saída de baixa ou elevada amplitude, aumentando a resolução e reduzindo o ruído) [55].

### 3.5.5 Sensores Eletroquímicos

Na área da química, são utilizados sensores que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado, em que os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos, com algumas características vantajosas como a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade [57].

Os sensores eletroquímicos são considerados, provavelmente, a maior classe de sensores químicos, sendo utilizados na detecção dos mais diversos parâmetros e moléculas, entre outros. Seu princípio inerente é que uma ou mais reações químicas acabam por produzir ou utilizar íons e/ou elétrons que provocam alterações nas propriedades elétricas das amostras [58].

Seu princípio de funcionamento é baseado nos princípios gerais da eletroanalítica, e em sua essência, em células eletroquímicas com dois ou mais eletrodos em contato com um eletrólito (sólido ou líquido) [59].

Segundo Silva et al (2016), um sensor eletroquímico é um dispositivo que consta de um transdutor e de um elemento de reconhecimento, em que o elemento de transdução é um eletrodo que emite apenas sinais elétricos; e o elemento de reconhecimento, que pode ser de natureza química ou biológica, identificando por conta de modificações químicas certas substâncias em solução, como pode ser observado na figura 3.20.

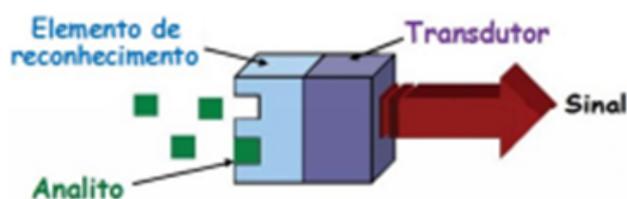


Figura 3.20 – Esquema de um sensor eletroquímico. Fonte: Silva et al (2016).

Os sensores eletroquímicos constituem-se como uma poderosa ferramenta para a resolução de problemas, e são conhecidos não só pela sua elevada precisão, sensibilidade e seletividade para diversos analitos, mas também pela sua portabilidade, facilidade de automação, possibili-

dade de miniaturização e baixo custo, não sendo necessário a utilização de elevados volumes de amostra para a realização das análises

Entretanto, apresentam algumas desvantagens, principalmente quando comparadas às medições efetuadas com técnicas espectroscópicas. Um dos grandes problemas, refere-se à interação do eletrodo com a amostra, que em muitos casos ocasiona perda ou irreprodutibilidade nas medidas. Além disso, todo o conjunto de compostos passíveis de determinação eletroanalítica também é menos abrangente que no caso das técnicas espectroscópicas [57].

Este tipo de sensores, divide-se em três principais categorias:

- Condutimétricos: baseiam-se em processos químicos, que em soluções, levam a proporcionam a alteração da condutividade iônica das soluções, e que, geralmente, a sensibilidade para esta variável é muito baixa;

- Amperométricos: após a aplicação de uma diferença de potencial, é medida a intensidade de corrente, que dá origem à reação química; possuem uma grande sensibilidade para amostras biológicas e geralmente detectam com facilidade espécies eletroativas presentes nas amostras;

- Potenciométricos: é medida a diferença de potencial entre um eléctrodo sensível ao analito e o eletrodo de referência [56].

No entanto, além dessas, podem ainda se dividir em categorias como, piezoelétrica, óptica, térmica, entre outros.

### 3.5.6 Sensores de pH

Pode-se dizer que a determinação do valor de pH é uma das medições mais valiosas e básicas em meios biológicos e a principal causa para tal afirmativa é a capacidade de indicar as condições de processos influenciadores, como por exemplo, o crescimento populacional, no caso de cultura de micro-organismos, ou o estado de saúde de um paciente.

Em 1909, o bioquímico Søren P. L. Sørensen, apresentava pela primeira vez os termos “Valores de pH”. Esse termo viria a ser objetivado para a descrição da pressão dos íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) em soluções aquosas dada pela equação 6, onde  $c_h$  é a concentração dos íons H<sup>+</sup> em mol/dm<sup>3</sup> e  $c_0$  é a concentração-padrão que é igual a 1 mol/dm<sup>3</sup>. O termo “p” advém da língua alemã, potenz, que tem sua tradução para poder de concentração, já o termo “H” representa o íon de hidrogênio (H<sup>+</sup>) [58].

$$pH = -\log\left(\frac{c_h}{c_0}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Subsequentemente foi aceite que era mais correto definir a quantidade pH como a atividade relativa dos íons H<sup>+</sup> em solução, dada pela equação 7:

$$pH = -\log(a_H) = -\log\left(\frac{m_H \gamma_H}{m_0}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

Tem-se  $a_H$  que é a atividade relativas dos íons de  $H^+$ ,  $\gamma_H$  é coeficiente da atividade molar dos íons  $H^+$  à molalidade  $m_H$ , e  $m_0$  é a molalidade padrão. Todavia, a despeito desta ser a definição aceita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), essa organização afirma que uma vez que a quantidade  $pH$  é definida em termos de uma quantidade que não pode ser medida por nenhum método termodinâmico, a equação 7 apenas pode ser considerada uma notação empírica. [58, 59]

Os métodos disponíveis para determinação do valor de  $pH$  eram fundamentalmente colorimétricos e eletrométricos. Entretanto, com o passar dos anos, o valor de  $pH$  estabeleceu-se como um dos principais parâmetros em vários segmentos industriais e no meio acadêmico, necessitando de medidas de  $pH$  mais precisas e mais rápidas.

Assim, em 1934 surgia o primeiro bem-sucedido medidor de  $pH$ , sendo comercializado a partir do ano seguinte. Em 1935, uma segunda versão do instrumento foi lançada comercialmente, e a patente foi depositada no ano seguinte. A literatura indica que a inspiração para essa criação veio do trabalho de Elder and Wright (1928), professores da Universidade de Illinois, em que foram os primeiros a sugerir que as medidas de  $pH$  fossem realizadas com eletrodo de vidro e potenciômetro de tubo de vácuo.

É importante salientar que foi a junção dos conceitos de química em solução aquosa ( $pH$ , tampões), eletroquímica (eletrodo) e eletrônica (medidor) que tornou possível a concretização dessa aparelhagem [60].

Logo, os avanços tecnológicos de detecção de  $pH$  se concentraram no aumento da sensibilidade, tempo de vida operacional, biocompatibilidade, resposta rápida (menor que 10 segundos) em faixas mais amplas de (2–12), fácil integração em substratos, ótimo custo-benefício e portabilidade, etc., usando materiais sensíveis adequados, com uso por exemplo, no processamento de alimentos, no monitoramento da saúde, em setores agrícolas e nucleares, monitoramento da qualidade da água, etc. [61].

Com o passar dos anos, foram introduzidas grandes melhorias nos medidores de  $pH$  até sua forma atual, incluindo eletrodos de vidro de alta estabilidade, controle por microprocessadores e visores digitais [60].

O desenvolvimento de sensores de  $pH$  eletroquímicos (potenciométricos, condutimétricos, capacitivos e resistivos) e não eletroquímicos (incluindo calorimétricos e ópticos) deram um salto crescente nessas últimas décadas, para as mais diversas aplicações. Os eletrodos sensíveis, que são os principais componentes de qualquer sensor de  $pH$  eletroquímico, baseiam-se principalmente nos eletrodos de membrana de vidro, óxidos metálicos, metal/óxidos metálicos, polímeros de carbono [61].

## 4 Metodologia

### 4.1 Síntese do GO

O procedimento de síntese segue o método Hummers modificado em solução ácida. Foram pesados em uma balança de precisão 3g de grafite Microflake HC 30 (Nacional do Grafite - MG), 1,5g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e 9g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). O ambiente oxidativo foi obtido com 69 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e 138 mL de água deionizada.

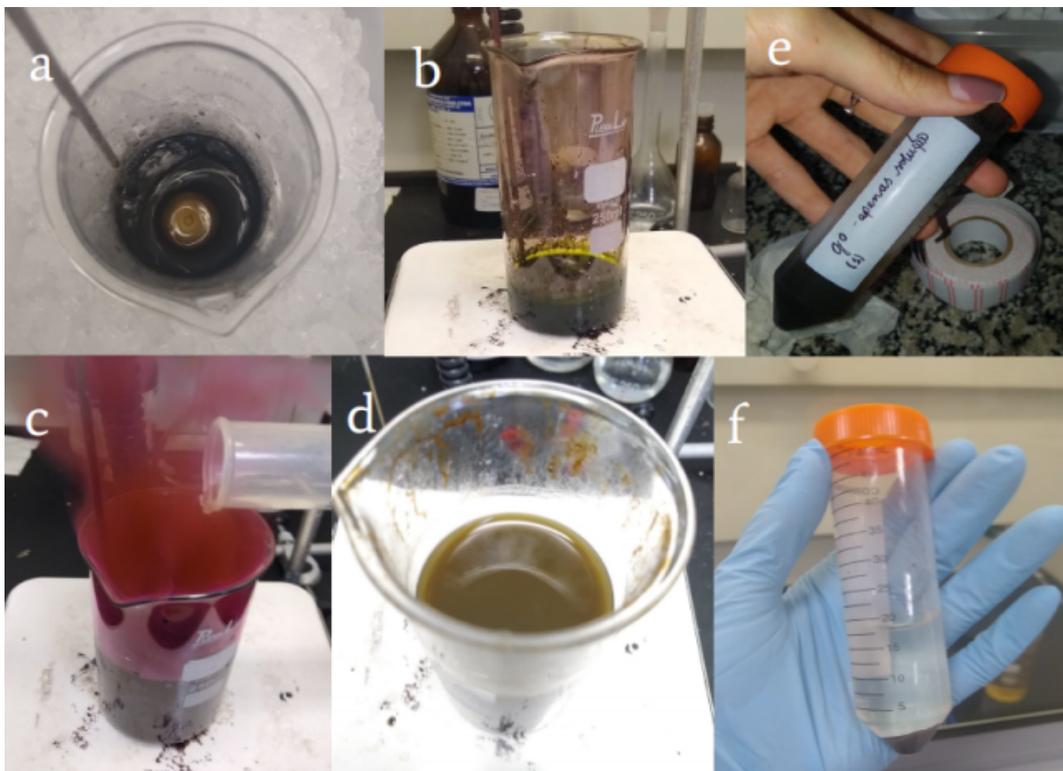


Figura 4.1 – Etapas de produção de GO pelo método Hummers modificado. a) solução sem  $\text{KMnO}_4$ , b) solução com  $\text{KMnO}_4$ , c) após adição de água, d) GO pronto, e) GO antes da lavagem e centrifugação, f) GO após lavagem e centrifugação.

O procedimento da síntese apresentado em partes na figura 4.1 com o uso de algumas imagens, consiste em adicionar o grafite e  $\text{NaNO}_3$  no ácido sulfúrico em um béquer em chapa térmica a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  com nível 3 rpm de agitação mecânica por 5 minutos. Em seguida, com o auxílio de um banho de gelo, reduz-se a temperatura da solução a  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Com essa condição, adiciona-se  $\text{KMnO}_4$  aos poucos de modo que a temperatura da solução nunca ultrapasse os  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo sempre o controle com o banho de gelo caso a temperatura suba. Nessa etapa, a solução apresentará uma cor mais escura. Uma vez que toda a quantidade de  $\text{KMnO}_4$  foi adicionada e a temperatura se estabilizou em  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , retira-se o béquer do gelo e aumenta-se a temperatura da solução para  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e o sistema segue nessa condição por 30 minutos, sempre verificando a

temperatura. Então adiciona-se 138 mL de água deionizada com cuidado pois há a liberação de vapor. A temperatura da solução é então aumentada para 98 °C por 15 minutos.

Por último, ainda sob o agitador térmico/ magnético, adiciona-se 420 mL de água deionizada e 3 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Os diferentes níveis de oxidação dos materiais de grafeno são obtidos de acordo com o tempo que a solução permanece em agitação nessa condição, no quais as amostras deste trabalho foram obtidas com os tempos de 1h, 2h, 3h, 4h e 5 horas.

Para a finalização da oxidação das amostras, uma etapa de lavagem com água deionizada é necessária na qual as amostras são centrifugadas por 30 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante é descartado, adiciona-se mais água deionizada e submete-se a centrífuga. As amostras seguem esse mesmo processo constantemente até atingir pH 5 ou 6. Em seguida, troca-se a água deionizada por uma solução de ácido clorídrico (HCl) 30% e as amostras são novamente lavadas duas vezes. Por último, troca-se a solução de HCl por álcool etílico absoluto e as amostras passam por mais duas lavagens demarcando o encerramento dessa etapa. As amostras são então armazenadas em frascos de vidro âmbar na geladeira para que não sofram mais nenhum processo adicional de oxidação para que possam seguir para a caracterização por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e devidas aplicações no sensor.

## 4.2 Síntese dos Nanotubos de $TiO_2$

Substratos de Ti polidos com camada de fotorresiste AZ1518 de 1µm foram utilizados para o processo de síntese dos nanotubos pela técnica de oxidação anódica. Para esse processo, uma solução de 312 mL de etileno glicol ( $C_2H_6O_2$ ), 1,6g de fluoreto de amônio ( $NH_4FF$ ) e 8 mL de água ( $H_2O$ ) foi utilizada como eletrólito. A solução foi mantida sob ação de agitação magnética por 8 horas antes do experimento. Para esse processo utilizou-se uma tensão de 40 V e tempo de processo de 10 min, condições já reportadas para a obtenção de nanotubos com, aproximadamente, 55 nm de diâmetro e 564 nm de comprimento. Após finalizada a etapa de anodização, as amostras são imersas em água, acetona e álcool isopropílico sucessivamente para limpar qualquer resíduo de eletrólito. Posteriormente as amostras são caracterizadas, principalmente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia dos nanotubos formados. Uma opção interessante seria a realização de um tratamento térmico dos nanotubos para conversão na fase anatase que apresenta melhores propriedades elétricas que não foi executada por restrições devido a pandemia.

## 4.3 Obtenção da Multi Camada de $TiO_2/GO$

A obtenção da amostra alvo com a multi camada de  $TiO_2/GO$  foi realizada a partir da síntese de nanotubos de  $TiO_2$  em substrato de Titânio pela técnica de oxidação anódica descrita na seção 4.2. Nesta etapa, os  $TiO_2$  NTs foram caracterizados pela Microscopia Eletrônica de

Varredura (MEV). Em seguida, a amostra foi submetida ao *dip-coating* para a deposição da fina camada de GO com maior teor oxidativo. A deposição por *dip-coating* teve duração total de 10 minutos, com velocidade de 2 cm/s e secagem em luz halógena OSRAM 64543 42W durante 10 minutos. A figura 4.2 ilustra o procedimento da deposição performada por *dip-coating*.

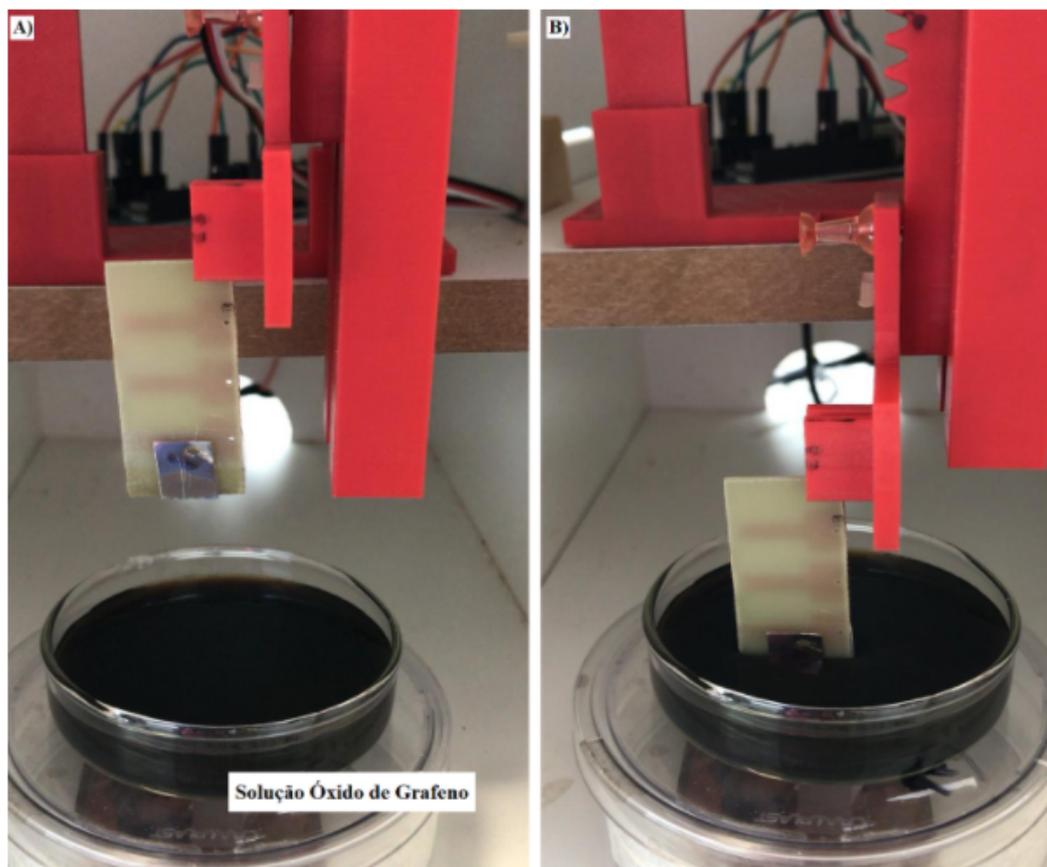


Figura 4.2 – Obtenção da Multicamada  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  por *dip-coating*. A) Ponto inicial. B) Imersão da amostra na solução de óxido de grafeno.

Uma vez que a amostra foi obtida, uma nova caracterização da multicamada foi performada em MEV e as imagens do sistema foram obtidas. Em seguida, com a multicamada já pronta, o protótipo do sensor de pH segue para a proposta de fabricação.

#### 4.4 Proposta de Fabricação do Sensor

O sensor funcionará com a elaboração de dois eletrodos em substratos separados sendo estes o nomeado eletrodo de trabalho (*Working Electrode - WE*) e o contra eletrodo (*Counter Electrode - CE*). O eletrodo de trabalho segue uma estrutura sanduíche composta pela sobreposição de diversas camadas de materiais sendo a primeira camada o material base e as seguintes, as deposições mais superficiais. O contra eletrodo será apenas um substrato de titânio.

A delimitação da área onde será pingada a solução alvo para a medida do sensor será confeccionada pela cura da resina PDMS (polidimetilsiloxano), considerada a melhor candidata

epóxi por apresentar comportamento inerte na presença das soluções e ter boa aderência. Além disso, o PDMS tem a função de delimitar a área de anodização do eletrodo de trabalho.

Os substratos utilizados possuem dimensões de aproximadamente 1 cm x 1 cm. A estrutura do sensor será composta pelas seguintes camadas no eletrodo de trabalho: Camada 1: Titânio ou Vidro FTO; Camada 2: nanotubos Titânio; Camada 3: óxido de grafeno (GO). A figura a seguir ilustra a confecção imaginária do eletrodo idealmente finalizado.

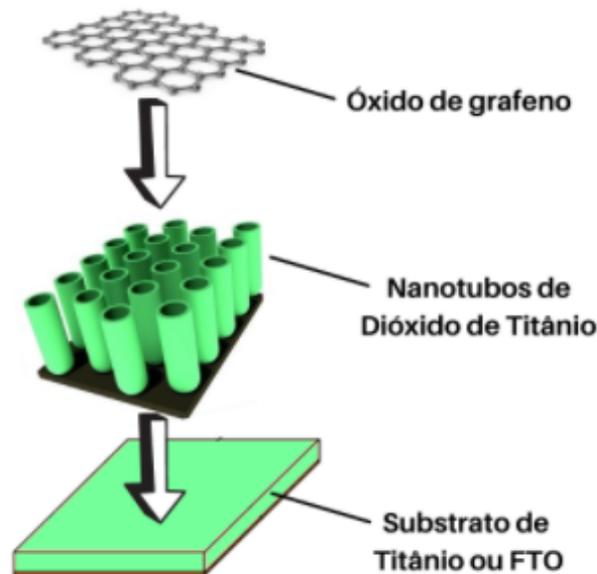


Figura 4.3 – Estrutura confecção sensor  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ .

Para o preparo do PDMS, com a área delimitada para a síntese dos nanotubos, elaborou-se um molde, utilizando o software *Solidworks*, com tamanho de 1x1 cm, para impressão 3D. O filamento utilizado foi o de poliamida (PA/ coloração verde água). Em seguida, preparou-se a mistura da resina em um béquer na proporção de 10 mL de PDMS para 1 mL de catalisador. O processo de cura da resina foi realizado durante 24 horas a temperatura ambiente. Após essa etapa retirou-se o molde e aplicou-se a estrutura com a área delimitada sobre o substrato de titânio usando como aderente a própria mistura da resina. Em seguida a amostra ficou em repouso pelo período de 24 horas. Com a cura total da resina, o protótipo do sensor de pH está feito e pode-se prosseguir para os testes elétricos do sensor.

## 4.5 Conceitos Circuitos Elétricos

### 4.5.1 Ponte de Wheatstone

A ponte de Wheatstone é usada frequentemente com o objetivo de medir com precisão valores de resistências desconhecidos, pelo uso de uma resistência variável em seu circuito e por fórmulas de diferenças matemáticas simples [62].

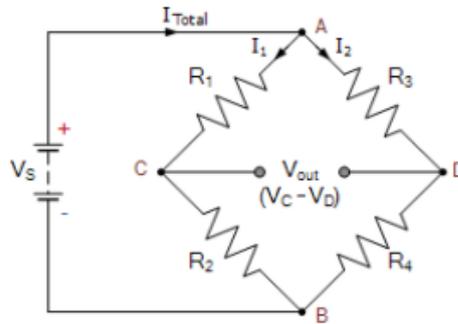


Figura 4.4 – Exemplo Ponte de Wheatstone. Fonte: electronics-tutorials

Quando equilibrada a ponte de Wheatstone apresenta a resistência total do circuito definido como  $R_T=1$ , pela fórmula:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} = 1 \quad (\text{Equação 8})$$

Para aplicarmos sua teoria de medição de variação de resistência, é necessário aplicar um valor de resistência desconhecido a uma das 4 resistências do circuito, neste caso, usaremos  $R_4=R_X$ , como exemplo, assim o equilíbrio é dado:

$$\begin{aligned} V_{out} &= (V_C - V_D) = (V_{R_2} - V_{R_4}) = 0 \\ R_C &= \frac{R_2}{R_1 + R_2} \\ R_D &= \frac{R_4}{R_3 + R_4} \end{aligned}$$

Balanceamos assim  $R_C=R_D$ , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{R_2}{R_1 + R_2} &= \frac{R_4}{R_3 + R_4} \\ R_2(R_3 + R_4) &= R_4(R_1 + R_2) \\ R_2 R_3 + R_2 R_4 &= R_4 R_1 + R_2 R_4 \\ R_4 &= \frac{R_2 R_3}{R_1} = R_X \end{aligned}$$

Onde os resistores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  possuem valores pré-definidos [62].

### 4.5.2 Amplificadores Operacionais

O amplificador operacional pode ser representado, como uma caixa-preta de duas entradas chamadas de  $V_{in1}$  e  $V_{in2}$  alocadas em suas entradas chamadas de entrada inversora e entrada não-inversora. Trabalhando estes sinais e amplificando com um determinado valor de ganho de tensão na saída  $V_{out}$  do amplificador. Portanto, quando um sinal é aplicado à entrada não inversora, como o nome já diz, ele não inverte a fase, e o sinal sai amplificado. Em contrapartida, na entrada inversora, o sinal sai amplificado e invertido [48].

A tensão de saída é calculada utilizando a equação 9, onde  $A_0$  representa o ganho de tensão na saída do sinal. Verifica-se que há um aumento no valor de saída de acordo com o ganho:

$$V_{out} = A_0(V_{in1} - V_{in2}) \tag{Equação 9}$$

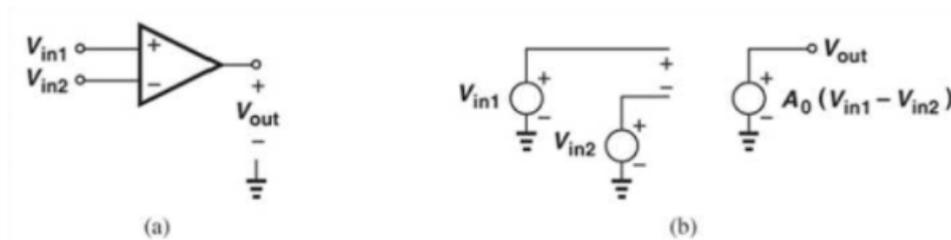


Figura 4.5 – (a) Símbolo Amplificador Operacional; (b) Circuito Equivalente; Fonte: Ravazi (2010).

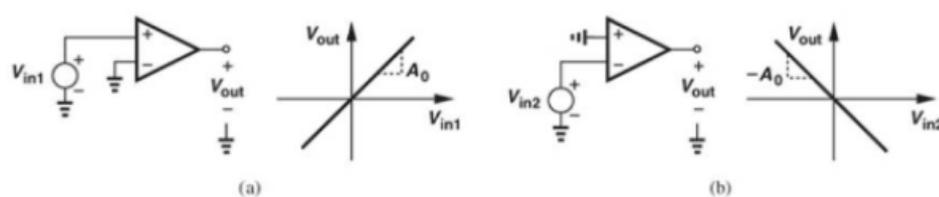


Figura 4.6 – Características de amplificador operacional de entrada (a)Porta não inversora; (b) Porta inversora; Fonte: Ravazi (2010)

Como características de comportamento de um amplificador operacional, temos o ganho de tensão em malha aberta ( $A_v$ Vol)) infinita, impedância de entrada diferencial ( $r_{id}$ ) infinita, impedância de saída ( $r_o$ ) nula e velocidade infinita (Razavi, 2010).

### 4.5.3 Diodo diretamente polarizado

O diodo é um dispositivo que apresenta um comportamento não linear, uma vez que seu gráfico de corrente versus tensão não é uma reta. A razão desta afirmação se dá pela presença de

barreira de potencial formada após a junção dos materiais semicondutores que esse dispositivo é fabricado. Quando a tensão em um diodo é menor que o valor do potencial interno imposto por essa barreira de potencial, a corrente é próxima a zero, considerada nula. Quando a tensão no diodo excede a barreira de potencial, a corrente no diodo aumenta rapidamente, com comportamento exponencial [61], como pode ser observado na curva apresentada na figura 4.8.

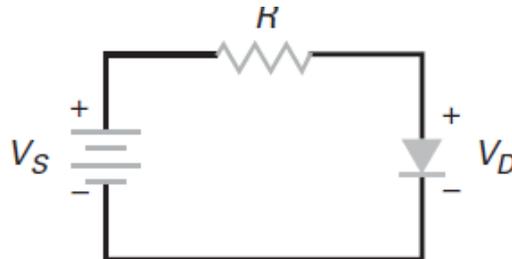


Figura 4.7 – Simbologia Diodo com polarização direta. Fonte: Malvido Bates 2016

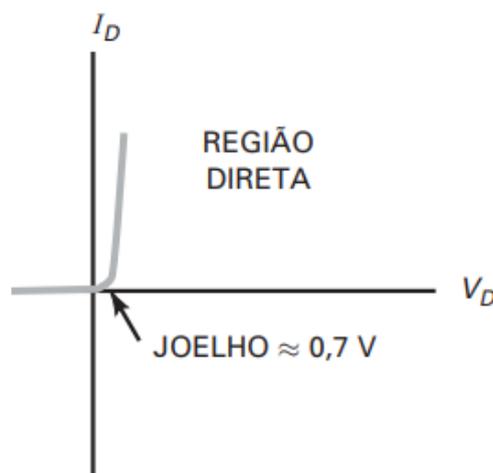


Figura 4.8 – Gráfico funcionamento diodo. Fonte: Malvido and Bates 2016

Quando um diodo está diretamente polarizado, não há corrente significativa enquanto o valor de tensão, aplicado, não for superior a, chamada tensão de joelho que corresponde ao valor de barreira de potencial [61].

Isto significa que uma vez ultrapassada a tensão de joelho no circuito, pequenos aumentos no valor de tensão aplicado no diodo causam grandes aumentos de corrente [61].

## 4.6 Circuito Condicionador de Sinais

Utilizando o software LTspice foi criado um esquemático apresentado na figura 4.12 de um circuito condicionador para utilização do sensor de pH proposto e o tratamento do sinal desejado.

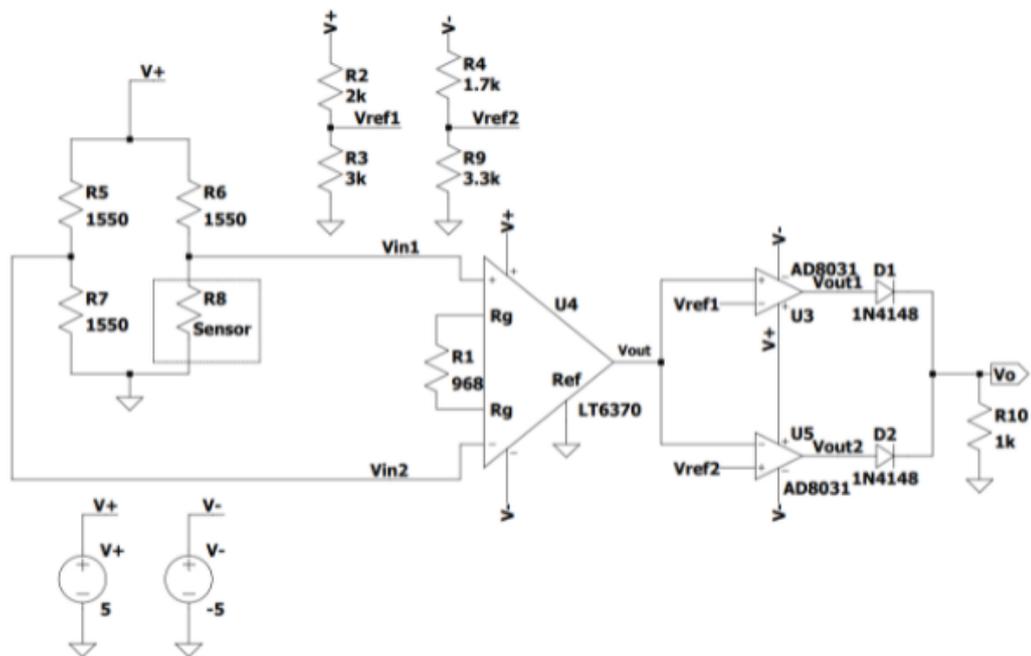


Figura 4.9 – Esquemático do circuito utilizando o amplificador instrumental LT6370 no software LTspice.

Nesta seção será feita a descrição do circuito e serão apresentados os cálculos referentes ao seu funcionamento.

Logo na entrada do circuito, há uma ponte de Wheatstone, muito utilizada na construção de sensores para medição de resistência elétrica. De forma a equilibrar a ponte de Wheatstone será utilizado como referência os valores de pH entre 2,2 e 5,4 (Pedro Rodrigues de Almeida, 2014) que nos retornam uma faixa limite de operação para o sensor entre  $1700\Omega$  -  $1400\Omega$ . Estes valores foram selecionados de acordo com dados obtidos na literatura (Pedro Rodrigues de Almeida, 2014) de forma sugerir e demonstrar a sequência de etapas de projeto de um circuito condicionador de sinal para o sensor proposto neste trabalho. Após realizar a caracterização do valor de ordem e variação de resistência em função do valor de pH, de forma discreta. Na figura 4.10 é apresentado a variação de resistência de um sensor de pH fabricado com base em grafeno em função do valor de pH, nota-se que para uma variação de pH de 2,2 a 5,4 tem-se uma variação de resistência de 1400 a 1700 ohms.

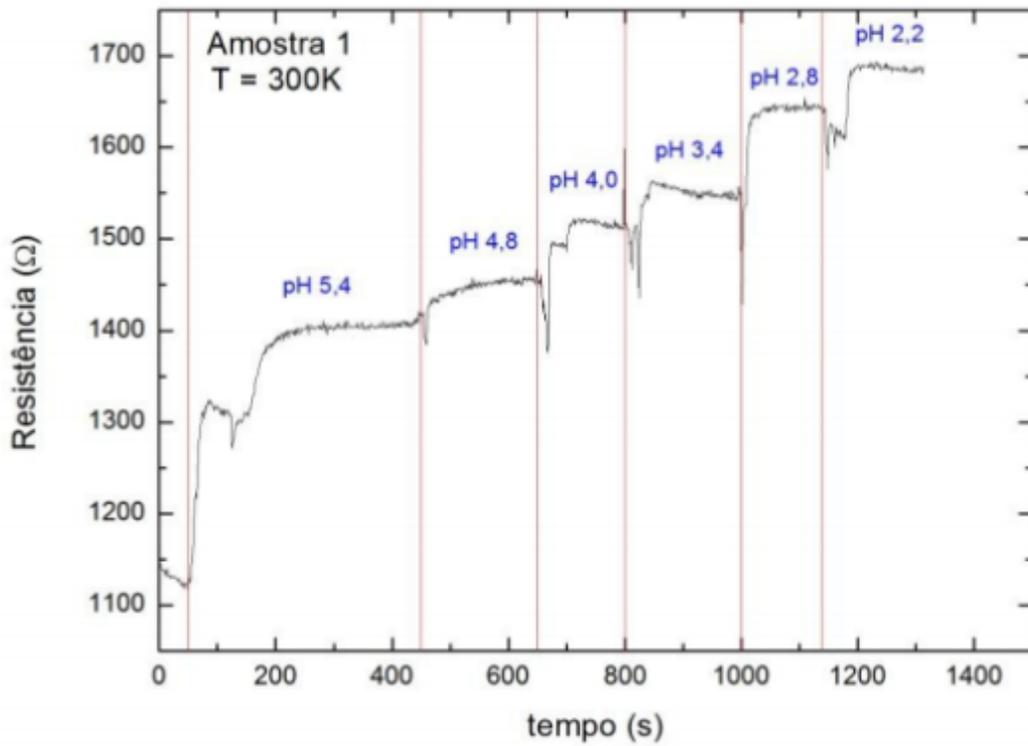


Figura 4.10 – Gráfico referencial indicando variação de resistência com o tempo e o valor de pH.  
Fonte: Pedro Rodrigues de Almeida, 2014

Para realizar o equilíbrio da ponte, foi utilizado o valor de referência de pH em 3,4 (1550  $\Omega$ ), com isso, é possível calcular quais serão as tensões de saída da ponte para os limites inferior e superior da resistência. Na figura 4.11 é apresentado o esquemático da ponte de Wheatstone onde tem-se o sensor de pH representado pela resistência  $R_8$ .

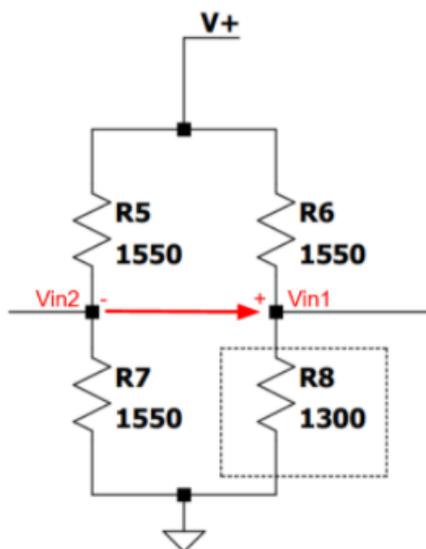


Figura 4.11 – Esquemático ponte de Wheatstone no LTspice

Os valores de alimentação  $V_+$  e  $V_-$  do circuito, serão de 5V, sabendo esse valor, é possível calcular, utilizando o conceito de divisor de tensão, o valor da tensão  $V_{in2}$

$$V_{in2} = \frac{V_-}{2} = \frac{5}{2} = 2,5V$$

A tensão  $V_{in1}$  que está relacionada ao sensor de pH R8, pode ser calculado utilizando a equação 10, utilizando o conceito de divisor de tensão:

$$V_{in1} = \frac{(V_+) \cdot R_8}{R_6 + R_8} \quad (\text{Equação 10})$$

Utilizando os valores propostos na equação 10 dentro da faixa de limite proposto, tem-se para o pH de 2,2:

$$V_{in1'} = \frac{5 \cdot 1700}{1550 + 1700} = 2,615V$$

E para o pH 5.4:

$$V_{in1''} = \frac{5 \cdot 1400}{1550 + 1400} = 2,373V$$

Obtendo esses valores, é possível realizar o cálculo da tensão de saída da ponte:

$$\begin{aligned} V_{inA} &= V_{in1'} - V_{in2} = 2,615 - 2,5 = 0,115V \\ V_{inB} &= V_{in1''} - V_{in2} = 2,373 - 2,5 = -0,127V \end{aligned}$$

As tensões calculadas, são da ordem de mV (115 e -127 mV) com isso será utilizado um amplificador de instrumentação com a finalidade de amplificar o sinal e ao mesmo tempo atenuar o ruído intrínseco lido pelo sensor. Será utilizada uma versão de amplificador operacional LT6370 cujo diagrama será representado na figura 4.9, onde  $V_{in1}$  e  $V_{in2}$  correspondem aos valores de  $V_{inA}$  e  $V_{inB}$  calculados acima:

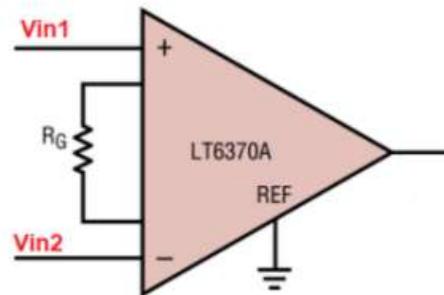


Figura 4.12 – Amplificador Operacional LT6370.

O ganho deste amplificador, pode ser calculado através do resistor  $R_G$ , utilizando a equação 11:

$$G = 1 + \frac{24,2K}{R_g} \quad (\text{Equação 11})$$

Considerando as tensões calculadas anteriormente nas entradas do LT6370 como sendo a  $V_{inA}$ , admitindo que o amplificador forneça na saída uma tensão de 3V, o ganho será de:

$$G = \frac{V_o}{V_{inA}} = \frac{3}{0,115} = 26$$

Com isso é possível dimensionar a resistência de  $R_G$  a partir da equação 11, tem-se:

$$R_G = \frac{24,2k}{G-1} = \frac{24,2k}{26-1} = 968\Omega$$

E a tensão de saída para  $V_{inB}$  com ganho de 26 será de:

$$V_o = GV_{inB} = 26(-0,127) = -3,3V$$

Para detectar que a medição de pH do sensor ultrapassou os limites pré-definidos, serão utilizados dois comparadores analógicos, na saída do amplificador de instrumentação e usar como referência as tensões de ganho, já calculadas 3V e -3,3V, onde será possível realizar tal procedimento utilizando dois divisores de tensão, com fontes de +5V e -5V, cujo esquemático é apresentado na figura 4.13.

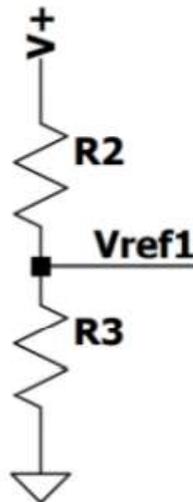


Figura 4.13 – Esquemático divisor de tensão 1 LTspice.

Onde o valor de  $V_{ref1}$  deve ser igual a 3V e é necessário dimensionar os resistores deste divisor de forma gerar a tensão, calcula-se então utilizando o conceito de divisor de tensão o valor de  $V_{ref1}$ :

$$V_{ref1} = \frac{V \cdot R_3}{R_2 + R_3}$$

$$V_{ref1} (R_2 + R_3) = V \cdot R_3$$

$$V_{ref1} R_2 + V_{ref1} R_3 = V \cdot R_3$$

$$R_2 = \frac{(V - V_{ref1}) R_3}{V_{ref1}}$$

Para obter o valor de  $R_2$  foi utilizado um valor arbitrado para  $R_3 = 3k\Omega$ , tem-se então:

$$R_2 = \frac{(5-3)3k}{3} = 2k\Omega$$

Para dimensionar o segundo comparador foi empregado o mesmo procedimento de cálculos. Na figura 4.14 é apresentado o esquemático do segundo comparador.

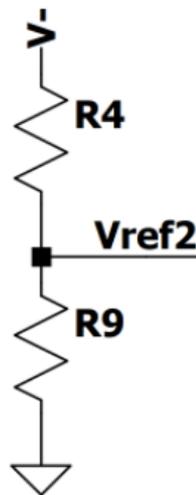


Figura 4.14 – Esquemático divisor de tensão 2 LTspice.

Com isso, tem-se então:

$$R_4 = \frac{(V_- - V_{ref2})R_9}{V_{ref2}}$$

De forma a dimensionar  $R_4$  utilizou-se o valor arbitrado para  $R_9 = 3,3k\Omega$

$$R_4 = \frac{[-5 - (-3,3)]3,3k}{-3,3} = 1,7k\Omega$$

Após encontrados os dois valores de tensões de referência foi possível construir os comparadores analógicos, cujo, esquemático é apresentado na figura 4.15.

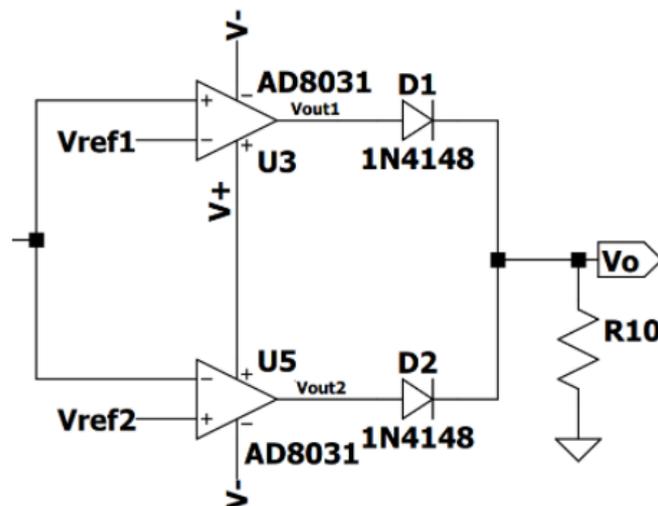


Figura 4.15 – Esquemático do comparador analógico e diodos no LTspice.

Quando a tensão na entrada não-inversora do comparador de cima for superior a 3V a saída  $V_{out1}$  vai para 5V, caso contrário permanecerá em -5V. No comparador de baixo quando a tensão na sua entrada inversora for inferior a -3,3V a tensão  $V_{out2}$  vai para 5V, caso contrário permanecerá em -5V. Pode-se utilizar dois diodos 1N4148 em polarização direta, tendo como objetivo evitar a passagem de uma corrente negativa, evitando assim um curto circuito nas saídas dos comparadores. Dessa forma quando a tensão de saída do LT6370 estiver entre 3V e -3,3V a tensão de  $V_0$  na carga estará em 0V, ou seja, dentro do limite esperado de pH.

Caso a tensão de  $V_0$  esteja fora desta faixa desejada, ele sobe o valor para 5V, este valor é o que chamamos de valor de limite de saturação, apontando assim na simulação que a solução medida está fora da faixa de pH desejada. As figuras 4.16 e 4.17 demonstram o funcionamento dos diodos em casos onde a tensão está dentro do esperado e fora da faixa esperada.

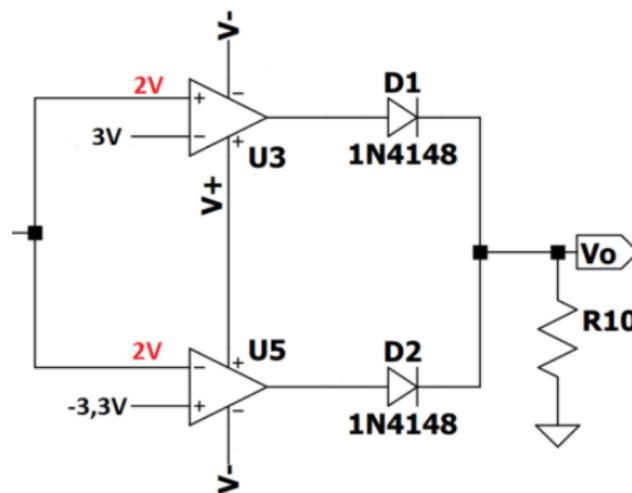


Figura 4.16 – Esquemático do comparador analógico e diodos no LTspice recebendo o valor de 2V.

Neste exemplo o valor de  $V_{out} = 2V$  o comparador de limite superior, recebe em sua porta não-inversora o valor de 2V, realizando a comparação com o valor de  $V_{ref1} = 3V$ , como 2V é menor que o valor de  $V_{ref1}$  definido anteriormente, passa para o diodo D1 o valor de -3V uma vez que este valor se encontra na porta inversora do comparador. Como o diodo se encontra em polarização direta, o valor negativo de tensão não irá ativá-lo, assim mantendo-se o valor de  $V_o = 0V$  na saída do circuito, apontando assim que o valor de pH está dentro da faixa de limite superior.

O mesmo procedimento é executado no comparador de limite inferior, onde o valor de  $V_{out} = 2V$  é maior que o valor de  $V_{ref2} = -3,3V$ , porém neste comparador o valor de 2V está associado a porta inversora, invertendo o valor e passando para o diodo D2 o valor de -2V e conforme aconteceu com o diodo D1 o valor negativo de tensão não ativa o diodo diretamente polarizado, mantendo a saída  $V_o = 0V$ , apontando a solução dentro da faixa de pH desejado.

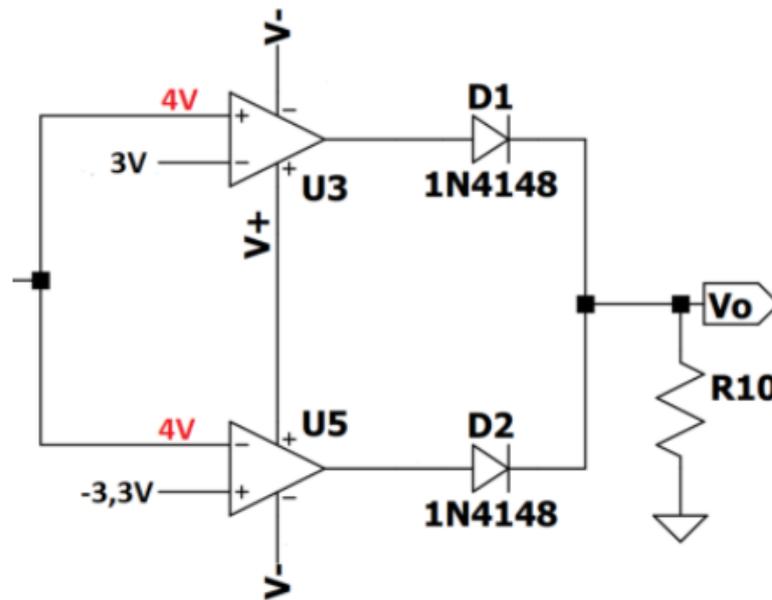


Figura 4.17 – Esquemático do comparador analógicos diodos no LTspice recebendo o valor 4V.

Neste exemplo o valor de  $V_{out} = 4V$  o comparador de limite superior, recebe em sua porta não-inversora o valor de 4V, realizando a primeira comparação com o valor de  $V_{ref1} = 3V$ , como 4V é mais que o valor definido de  $V_{ref1}$ , passa para o diodo D1 o valor de 4V, valor este positivo ativando assim o diodo D1 e passando adiante a tensão positiva acima do valor desejado, com isso o valor de  $V_o$  passa a ser o valor de tensão de saturação de saída igual a 5V, efetuando assim um pulso na simulação, afirmando que a solução se encontra fora da faixa de pH desejado.

O mesmo procedimento é executado no comparador de limite inferior, onde o valor de  $V_{out} = 4V$  é maior que o valor de  $V_{ref2} = -3,3V$ , porém neste comparador o valor de  $V_{out}$  está associado a porta inversora de sinal, invertendo o valor e passando para o diodo D2 a tensão de -4V, e conforme aconteceu nos exemplos anteriores, o valor negativo de tensão não ativa o diodo D2 diretamente polarizado, não passando adiante nenhum valor de tensão para a saída  $V_o$ .

Outra alternativa para o circuito, seria substituir o amplificador instrumental pré-selecionado LT6370 por outros 3 amplificadores operacionais independentes, de forma projetar o amplificador de instrumentação no circuito.

O esquemático está apresentado na figura 4.18.

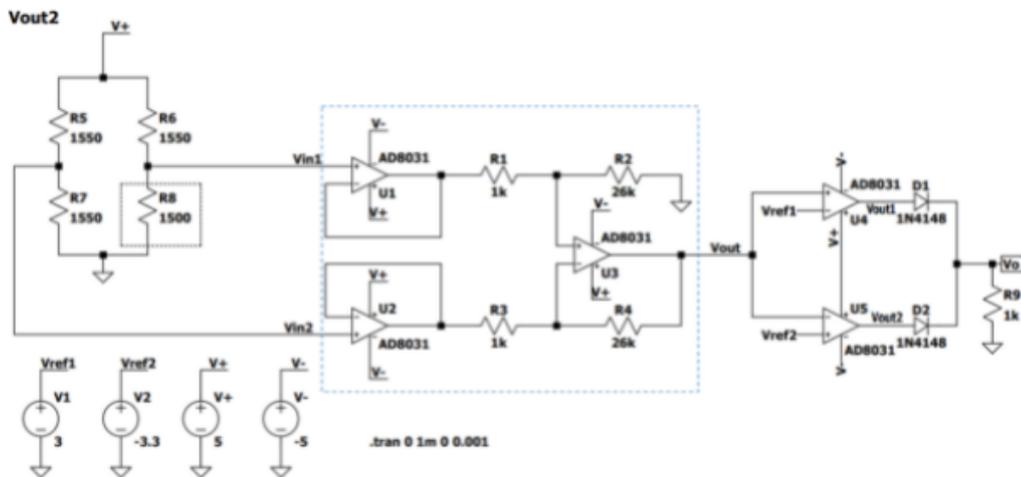


Figura 4.18 – Esquemático do circuito completo no software LTspice.

Na opção da figura 4.19, tem-se o mesmo comportamento apresentado anteriormente para a início do circuito com a ponte de Wheatstone. Porém, nesta nova configuração os valores de  $V_{in1}$  e  $V_{in2}$  irão passar diretamente por meio dos amplificadores  $U_1$  e  $U_2$ , onde estarão em um funcionamento como buffers para a entrada do circuito subtrator formado por  $U_3$ .

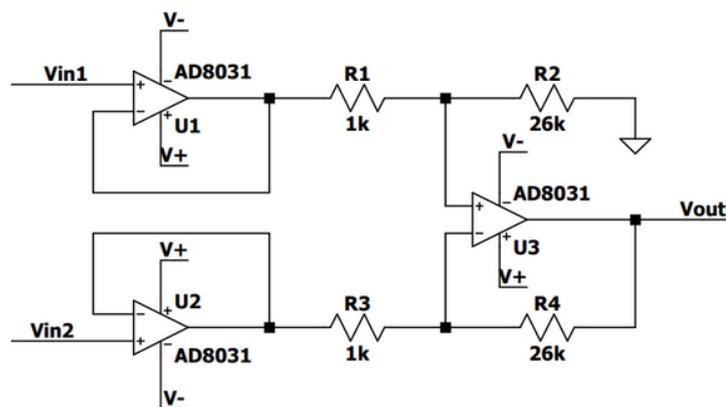


Figura 4.19 – Esquemático do funcionamento dos 3 amplificadores operacionais no LTspice.

Com isso, tem-se a tensão de saída  $V_{out}$ , utilizando novamente o valor do ganho de 26 do amplificador, dada por:

$$V_{out} = \frac{R_2}{R_1} (V_{in1} - V_{in2}) = \frac{26k}{1k} (V_{in1} - V_{in2})$$

$$V_{out} = 26 (V_{in1} - V_{in2})$$

Ou seja, pela escolha dos resistores com esses valores o ganho final fica idêntico ao utilizado com o LT 6370.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Síntese Óxidos de Grafeno (GO)

Na figura 5.1 são apresentadas as imagens das amostras de óxido de grafeno com oxidações realizadas com tempo de 1 a 5 horas.

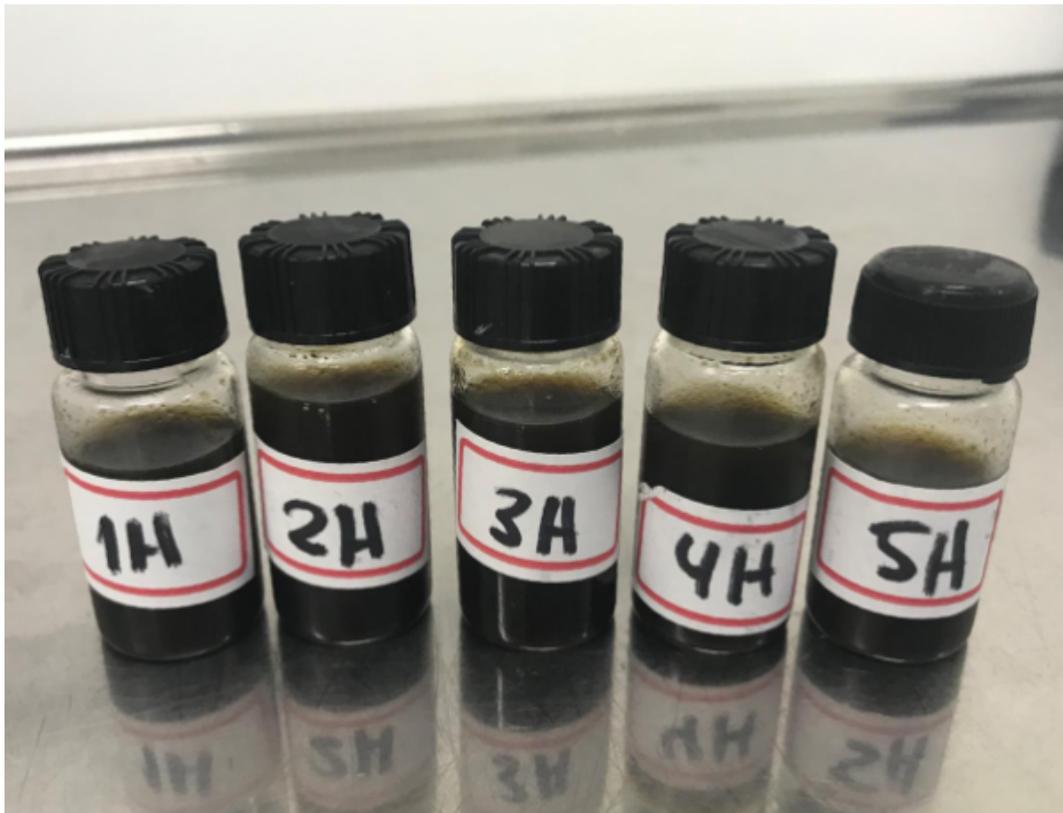


Figura 5.1 – Amostras de Óxido de Grafeno (GO) com diferentes níveis de oxidação 1h, 2h, 3h, 4h e 5h.

É possível observar a presença das bandas em 230 nm e 300 nm que estão relacionadas com transição  $\pi$ - $\pi^*$  da ligação C=C e a transição n- $\pi^*$  das ligações C=O. Nota-se também a alteração da intensidade das bandas relacionada com o nível de oxidação das amostras. A amostra produzida com 1 hora de oxidação apresenta o nível mais baixo de oxidação, já a amostra obtida com 3 horas observa-se um nível mais alto. Assim, o que é possível analisar é que aparentemente o tempo de oxidação influencia de maneira crescente até 3 horas de oxidação, alcançando assim um máximo de grupos de hidroxilas/carboxilas incorporados na estrutura do grafeno. Para entender esse comportamento seria necessário empregar mais técnicas de caracterização para estudar a possível perda dos grupos de hidroxilas e carboxilas porém uma hipótese seria que a absorção diminuiu provavelmente pelo grande aumento destes grupos na estrutura que provocou uma

redução das dupla ligações conjugadas, diminuindo a intensidade da banda de absorbância das amostras de 4 e 5 horas de oxidação.

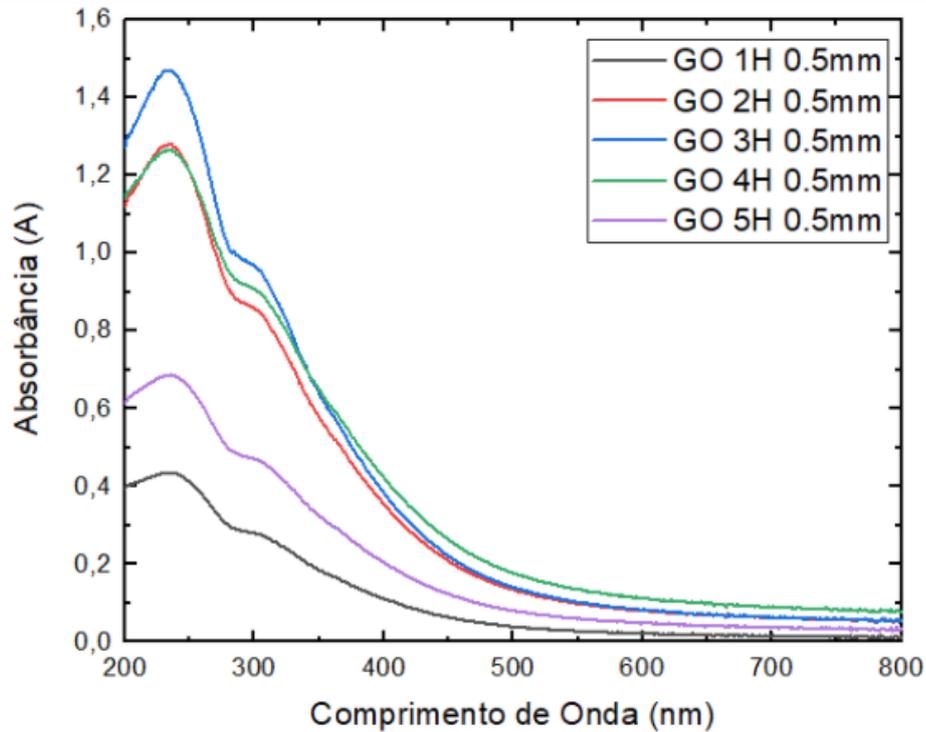


Figura 5.2 – Espectros de UV-vis das amostras de GO com diferentes tempos de oxidação.

Uma vez que os diferentes níveis de oxidação foram identificados, é possível retomar que o carbono presente no grafeno possui hibridização  $sp^2$ , assim, com o objetivo de aumentar a eficiência de adsorção de hidrogênio, uma das estratégias discutidas é a incorporação de óxidos na estrutura do grafeno. Portanto, a amostra com oxidação de 3 horas foi a selecionada para poder ser depositada sob os nanotubos de  $TiO_2$  por ser o nível de oxigênio mais promissor a impulsionar uma maior interação do hidrogênio com o sensor de  $TiO_2/GO$ .

## 5.2 Síntese Nanotubos $TiO_2$

A familiarização com o procedimento de anodização do Titânio para a formação dos nanotubos foi performada. Na figura 5.3 são apresentadas as imagens do sistema utilizado para esse processo.

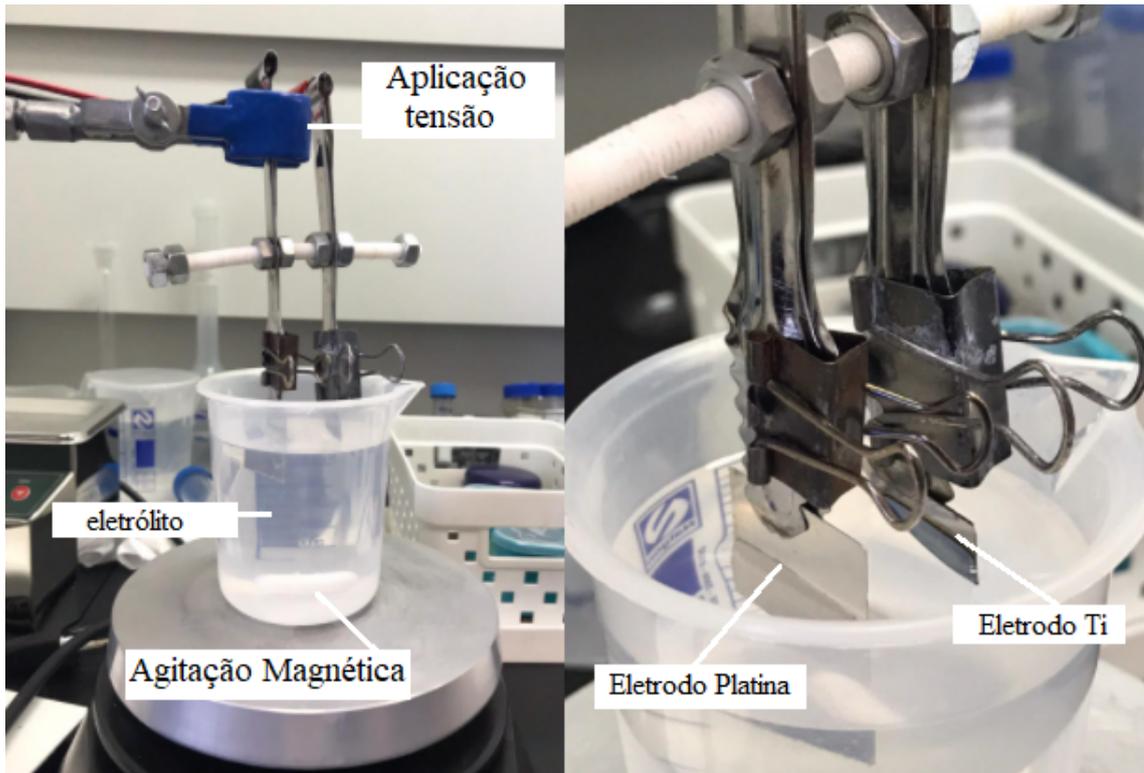


Figura 5.3 – Estrutura anodização substrato Ti.

Ao final do processo de anodização foi possível observar a mudança da coloração da superfície da amostra, figura 5.4, que corresponde a um indício de que os nanotubos foram formados.

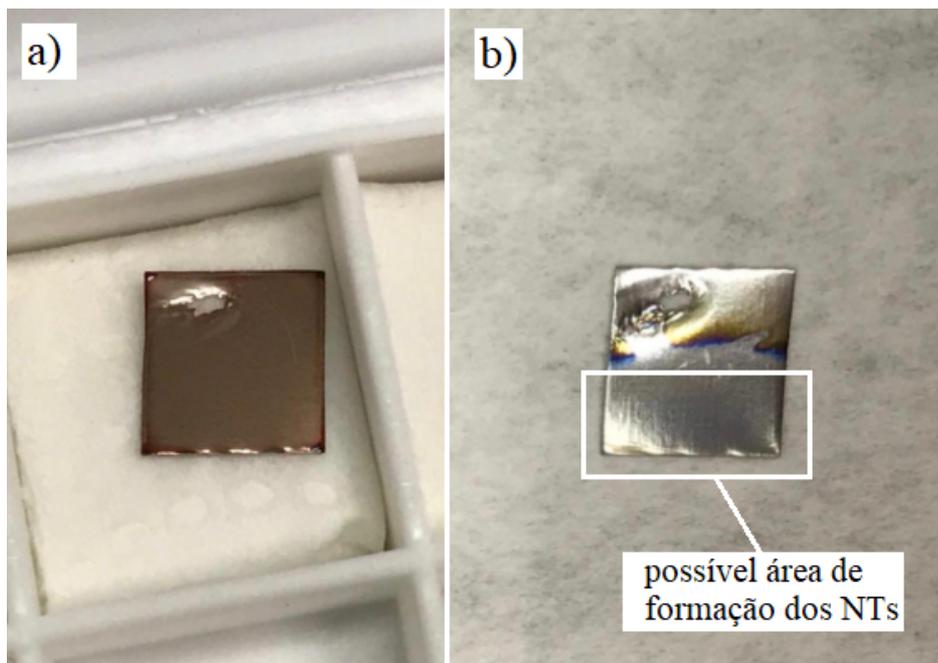


Figura 5.4 – Substrato de Ti. a) antes da anodização, b) depois da anodização.

Para a caracterização dos nanotubos, foi realizada uma análise pelo Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA, JEOL modo SEI, tensão de aceleração de 1.kV, spot 7, distância de trabalho de 6nm e aumento de 15.000 a 100.000 vezes. As imagens obtidas são apresentadas na figura 5.5 e é possível observar que houve a formação dos nanotubos altamente ordenados.

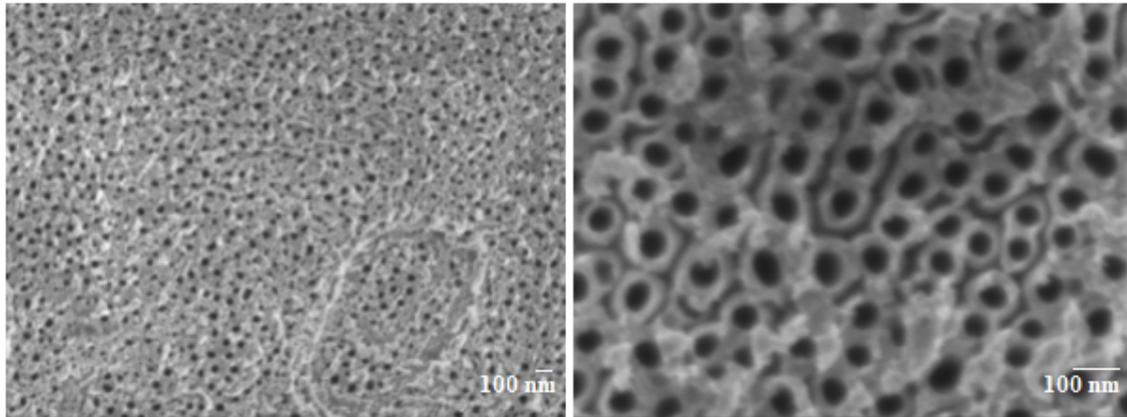


Figura 5.5 – Imagem MEV diâmetro dos nanotubos em 30.000X e 100.000X.

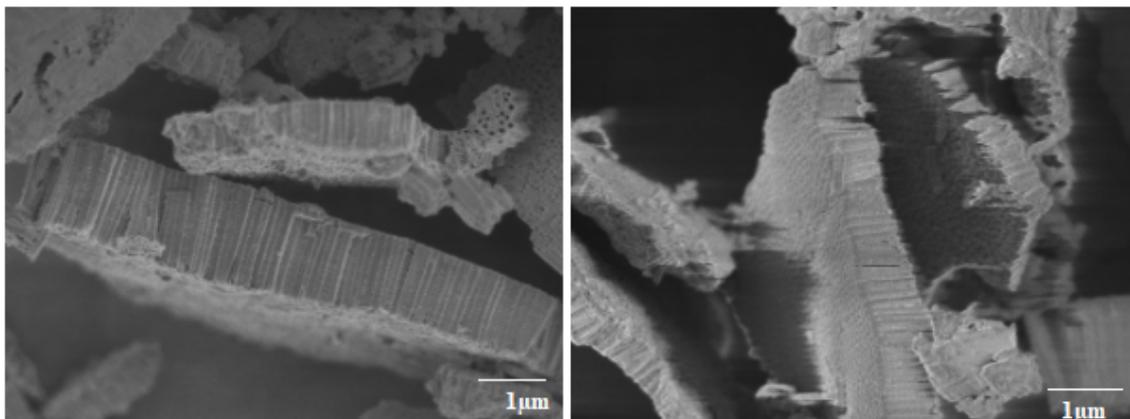


Figura 5.6 – A imagem MEV comprimento dos nanotubos em aumento 15.000X.

### 5.3 Multi Camada de TiO<sub>2</sub>/ GO e obtenção do protótipo com área sensora delimitada

A multi camada de TiO<sub>2</sub> foi obtida pelo recobrimento por dip-coating e a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi performada. A figura 5.7 registra a amostra dos TiO<sub>2</sub> NTs com o GO depositado e após a secagem em luz halógena.

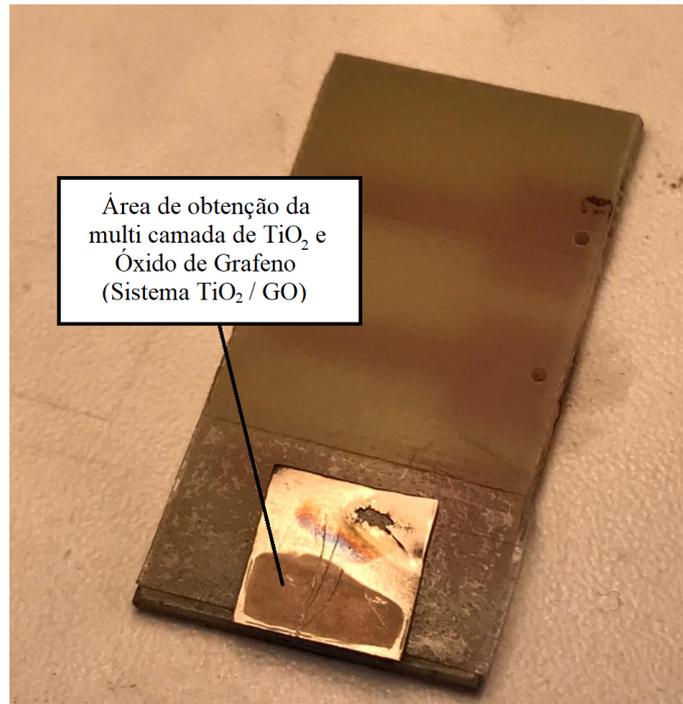


Figura 5.7 – Obtenção da multi camada TiO<sub>2</sub>/ GO.

Nas figuras 5.8 a 5.11 são apresentadas as imagens de MEV da amostra com a multi camada TiO<sub>2</sub>/GO, é possível observar a presença da camada de GO sobre uma extensa região dos NTs de TiO<sub>2</sub>, imagens parecidas com as reportadas pela literatura [46,47].



Figura 5.8 – A imagem MEV sistema multicamada em aumento 10.000X.

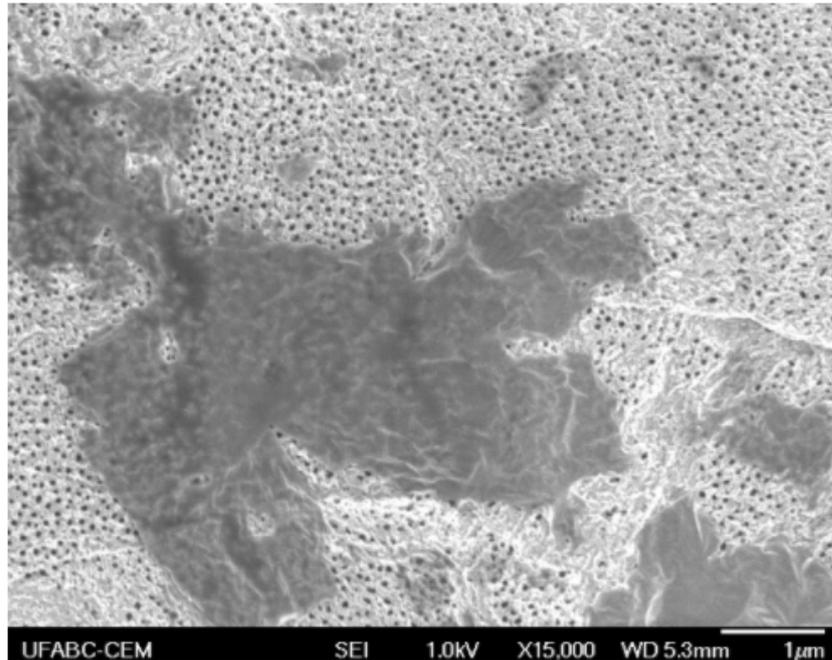


Figura 5.9 – A imagem MEV sistema multicamada em aumento 15.000X região 1.

A partir da caracterização morfológica obtida foi possível identificar que de maneira geral houve a obtenção da multi camada uma vez que foi possível aderir o GO 3H aos nanotubos de forma satisfatória. A deposição com tempo de 10 minutos foi suficiente para criar regiões com comprimentos relativamente grandes (aproximadamente de 3 a 6µm). Um ponto interessante seria explorar a influência do tempo de deposição na homogeneidade da multi camada para verificar a possibilidade de ampliar ainda mais essas regiões em trabalhos futuros.

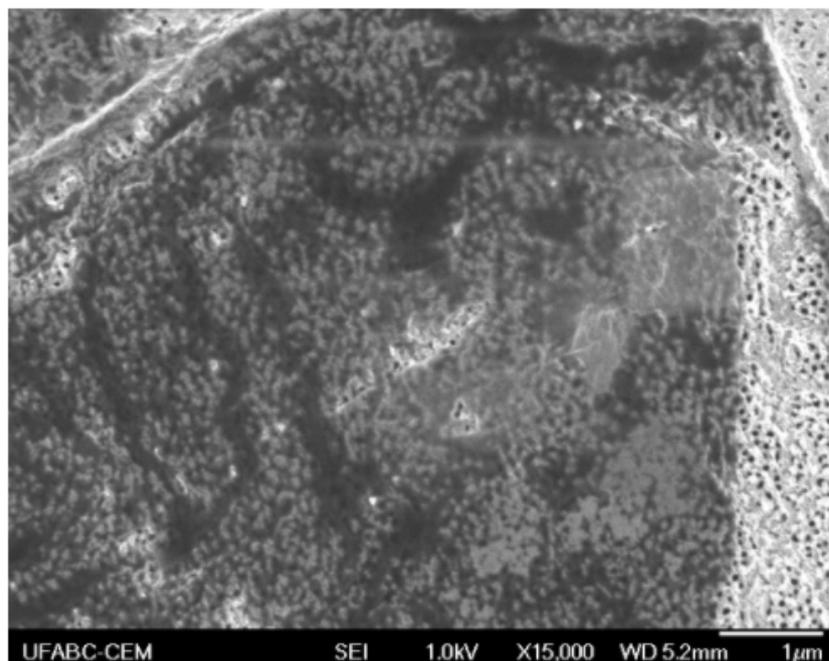


Figura 5.10 – A imagem MEV sistema multicamada em aumento 15.000X região 2.

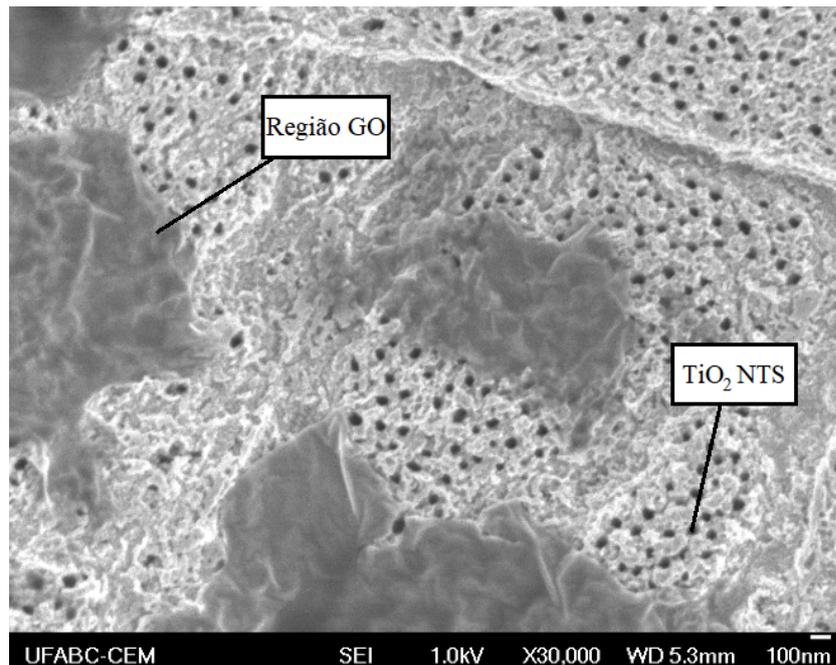


Figura 5.11 – A imagem MEV sistema multicamada em aumento 30.000X.

Uma vez que o sistema foi obtido, iniciou-se a etapa de confecção do protótipo do sensor de pH. Para isso, uma área sensorial foi delimitada com o PDMS. O centro do molde do PDMS foi modificado de uma geometria retangular para circular, obtendo-se uma área aproximada de  $78,54 \text{ mm}^2$ , pois a resina com centro retangular facilmente rasgava no processo de retirada do molde. Assim, com a geometria circular, pode-se realizar a desenformagem pelas áreas mais grossas das pontas, reduzindo o risco de partir a resina. Na figura 5.12 são apresentadas as imagens do molde impresso e do PDMS após o processo de produção. A estrutura com a geometria circular, também, apresenta melhor aderência ao formato da gota de solução que for depositada sob o sensor tendo em vista a viabilidade dos testes futuros de caracterização elétrica.

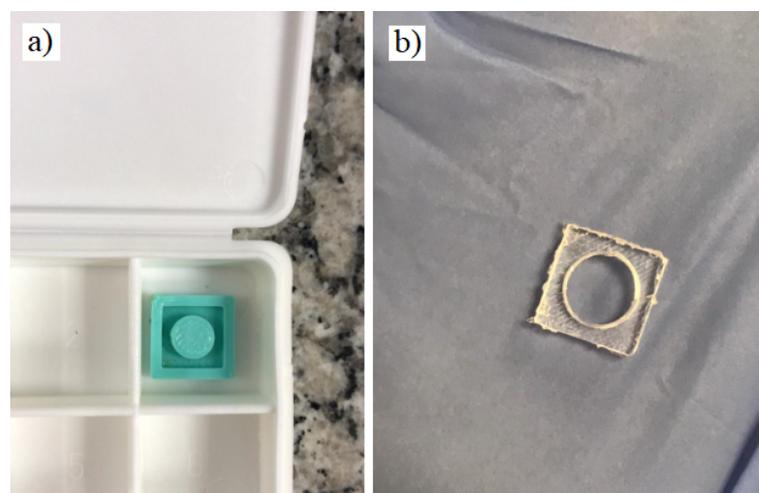


Figura 5.12 – Preparo do PDMS: a) estrutura do molde feito por impressão 3D em filamento de PA. b) molde de PDMS pronto com cura total.

Com a obtenção de todos os materiais foi possível realizar as primeiras confecções dos sensores com uma aparência já definida. O trabalho apresenta como perspectivas futuras a produção de novas amostras de dupla camada, com diferentes condições de deposição da camada de GO, para assim realizar a caracterização dos diversos sensores obtidos de forma identificar a faixa de variação de resistência em função do valor de pH, e para aquele que apresentar o maior valor de sensibilidade, projetar o circuito condicionador de sinal proposto, simular empregar o sensor no circuito e testar.

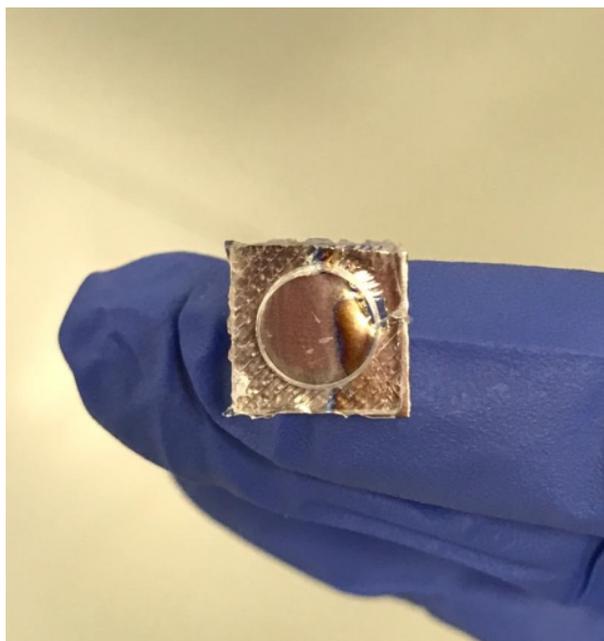


Figura 5.13 – Protótipo aparência sensor com PDMS e os  $\text{TiO}_2$  NTs.

## 5.4 Simulações

### 5.4.1 Circuito Amplificador Instrumental LT6370

Foi realizada a simulação do circuito Amplificador instrumental LT6370 dentro do software LTSpice, foram obtidos resultados satisfatórios, porém inesperados. O circuito apresentou alto índice de sensibilidade, notou-se que a faixa de operação esperada entre  $1400\Omega$  e  $1700\Omega$  foi ultrapassada. O circuito faz o reconhecimento de faixa de pH com resistência correspondentes entre  $1300\Omega$  a  $1870\Omega$ .

Na Figura 5.14 é possível observar no eixo X o sinal em valores de tensão de aproximadamente  $4,2\text{V}$  apontando os momentos onde o pH da solução se encontra fora da faixa desejada, como citado anteriormente, neste modelo de circuito a partir de  $1300\Omega$  o circuito passar a ter o valor de  $V_{\text{out}}=0\text{V}$ , apontando a solução com o pH dentro da faixa esperada até atingir o valor de  $1870\Omega$ , quando retorna ao valor de  $4,2\text{V}$  saindo da faixa esperada.

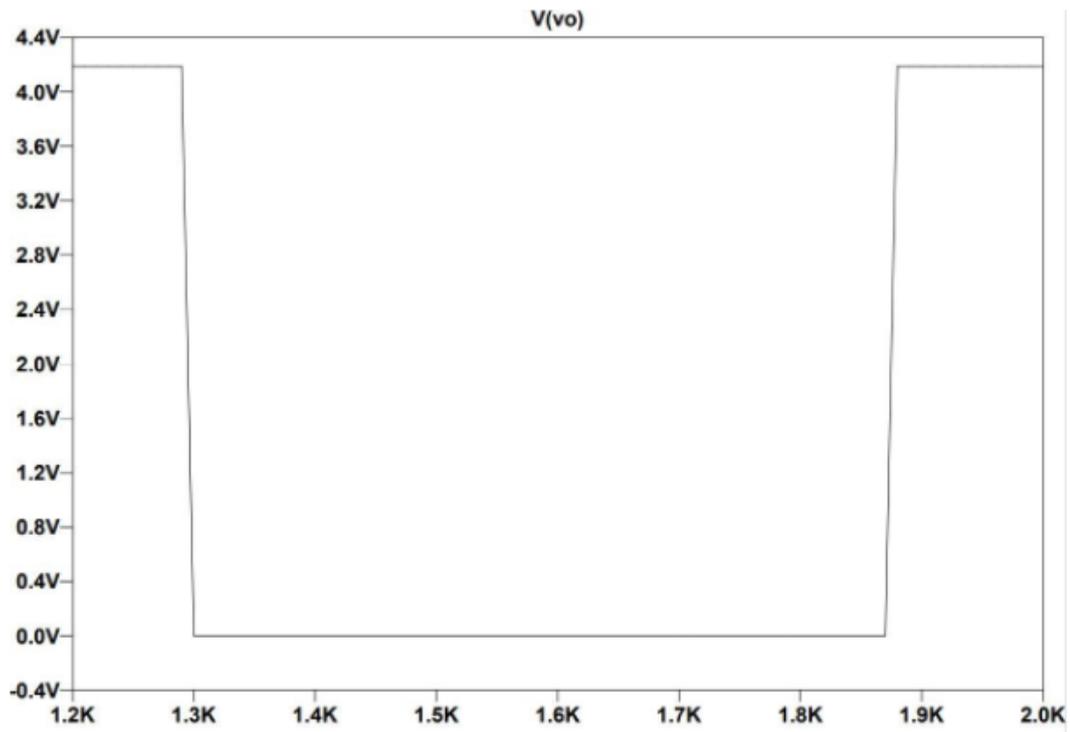


Figura 5.14 – Simulação do circuito com o amplificador instrumental LT6370 no LTSpice.

Para essa situação pode-se empregar essa topologia de circuito em um sensor de pH biológico, por exemplo, para monitorar o pH sanguíneo (normal = 7,35 a 7,35) utilizado para identificar problemas de saúde. Esse circuito permite esse tipo de análise verificando se o valor de pH do sangue se encontra dentro de uma faixa de normalidade.

### 5.4.2 Circuito com 3 Amplificadores Instrumentais

Para a versão do circuito com 3 amplificadores operacionais, pode-se constatar que: o circuito monitora valores de pH cuja resistência corresponde a faixa de valores entre  $1410\Omega$  à  $1700\Omega$ . Neste modelo de circuito, o dispositivo possui uma precisão maior em relação ao modelo com o amplificador instrumental LT6370, reconhecendo as faixas de pH da solução, mais próximo aos valores pré-definidos nos cálculos utilizados para criação do circuito.

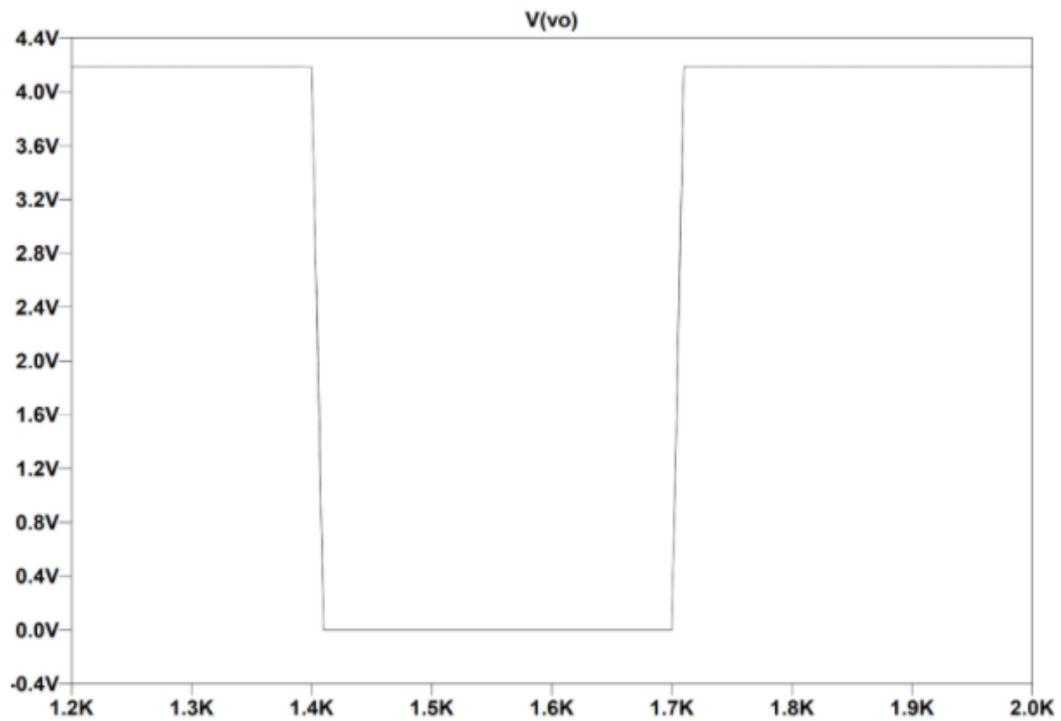


Figura 5.15 – Simulação do circuito com 3 amplificadores operacionais no LTSpice.

Podemos verificar na Figura 5.15 o momento onde a partir de  $1410\Omega$  o circuito aponta o estado da solução com o pH dentro da faixa esperado, mantendo-se assim até atingir o valor de  $1700\Omega$ , passando a apontar no gráfico o pulso de aproximadamente 4,2V, sinalizando o pH da solução fora o esperado.

## 6 Considerações Finais

O estudo do dióxido de titânio com óxido de grafeno proporcionou uma revisão bibliográfica nas mais diversas aplicações, com destaque para a área de sensoriamento de pH com o uso de TiO<sub>2</sub> NTs/ GO. Neste trabalho foi proposta uma metodologia de obtenção de amostras de dupla camada de NTs de TiO<sub>2</sub>/GO, fabricação de um sensor de pH, caracterização e projeto e simulação de um circuito condicionador de sinal. Após proposta a metodologia foi possível fabricar um primeiro protótipo de sensor.

Os óxidos de Grafeno foram obtidos pelo método hummers em diferentes níveis de oxidação, sendo a maior oxidação obtida com 3 horas de agitação magnética final e a caracterização por UV-vis foi empregada para identificar os diferentes níveis de oxidação. A síntese dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> foi realizada pela técnica de oxidação anódica e nanotubos com aproximadamente 60 nm de diâmetro e 700 nm de comprimento foram obtidos. A multi camada de TiO<sub>2</sub>/ GO foi obtida por dip-coating e através da análise de MEV verificou-se que se obteve grandes regiões de aderência.

Os conceitos de sensores foram amplamente estudados e utilizados em uma proposta de simulação prática do sensor. O protótipo do sensor de pH de TiO<sub>2</sub>/ GO foi obtido e trabalhos futuros englobam estudos em relação a influência do tempo de deposição na homogeneidade do sistema, caracterização dos sensores a serem fabricados, de forma discreta, de forma obter a variação de resistência em função do pH e para aquele com o melhor valor de sensibilidade a confecção física do circuito condicionador do sinal.

A partir das simulações dos circuitos foi possível observar que para uma versão do circuito com um amplificador instrumental LT 6370 obtém-se uma faixa de sensibilidade de medição com menor precisão que com 3 amplificadores operacionais, uma vez que o circuito apresentou uma faixa maior de apontamento da solução dentro do pH esperado. Sendo essa uma opção de circuito caso seja necessário que a faixa de detecção de níveis de pH seja mais abrangente, uma vez que seus valores de faixa foram de 1300Ω à 1870Ω.

O circuito com 3 amplificadores operacionais apresentou uma excelente precisão de medida obtendo somente o erro de faixa de 10Ω na medição de entrada do pH dentro da faixa, sendo a opção mais precisa de circuito e com ótima calibração, sendo assim a melhor alternativa caso tenhamos a intenção de manter as faixas de pH nos mesmos níveis que utilizamos para este projeto.

Devemos citar também a saída de tensão da simulação  $V_0 = 4,1880$  V, mesmo com os cálculos utilizados para a tensão de saturação na saída ser igual a 5V, durante a simulação via LTSpice o circuito consome esta diferença de tensão para sua funcionalidade, gerando assim uma queda no valor de saída  $V_0$  de aproximadamente 0,812V.

Os avanços proporcionados por esse trabalho demonstram o potencial de fabricação de sensores nanoestruturados de  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  com circuito com 3 amplificadores operacionais de uma maneira simples, eficaz e com alta sensibilidade. Com essas três vantagens, os sensores alcançados neste trabalho possuem duas técnicas de fabricação de nanomateriais que podem ser facilmente projetadas em escala industrial permitindo o desenvolvimento de dispositivos descartáveis que podem ser manipulados sem qualquer necessidade de experiência laboratorial. Acoplado a um protótipo contendo o circuito com 3 amplificadores, esse sensor pode ser aplicado nas mais diversas áreas tais como nas indústrias alimentícia e ambiental proporcionando testes de fácil utilização e com uma grande sensibilidade às variações que permitiriam a testagem do pH de alimentos para impedir o crescimento de microorganismos, alguma bebida com suspeita de estar estragada ou no monitoramento de águas com possível contaminação, por exemplo. Além disso, pode-se pensar também na aplicação deste sensor relacionado ao pH biológico uma vez que os materiais utilizados nele são biocompatíveis e o circuito com alto nível de detecção. Um exemplo dessa aplicação é o monitoramento do pH sanguíneo de uma pessoa com suspeita de diabetes ou algum outro distúrbio na saúde, uma vez que o equilíbrio ácido-base do sangue é controlado com precisão pelo metabolismo e qualquer alteração (acidose ou alcalose) pode danificar muitos órgãos.

A utilização de sensores tais como descrito neste trabalho para essa aplicação traz esse monitoramento de uma maneira simples e preventiva de qualquer alteração na saúde. É possível entender que existe um grande ramo de aplicações a serem exploradas com esse tipo de tecnologia o que impulsiona cada vez mais a importância deste estudo de desenvolvimento de protótipos e sensores simples, escaláveis e altamente eficazes com impactos nas mais diversas áreas.

## 7 Referências

- [1] MADHURI, S. and MAHESHWAR, S. *Graphene: An Introduction to Fundamentals and Industrial Applications*. (2015).
- [2] HUMMERS, W. S. Jr. and OFFEMAN, R. E. *Preparation of Graphitic Oxide* (1958).
- [3] WHITENER, K. E. SHEEHAN, Jr. P. E. *Graphene Synthesis*. *Diamond e Related Materials*, 46, 25–34 (2014).
- [4] ALLAM, N. ABBAS, W. ABDULLAH, I. ALI, B. NASHAAT, A. MOHAMED, A. M. REZK, M. Y. SAMIR, N. ALI, M. *Recent advances in the use of TiO<sub>2</sub> nanotube powder in biological, environmental, and energy applications*. *Nanoscale Advances*, 10.1039.C9NA00339H–. doi: 10.1039 / C9NA00339H (2019).
- [5] JALIL, O. PANDEY, C. M. KUMAR, D. *Electrochemical biosensor for the epithelial cancer biomarker EpCAM based on reduced graphene oxide modified with nanostructured titanium dioxide*. *Microchimica Acta*, 187(5), 275–. doi:10.1007/s00604-020-04233-7 (2020).
- [6] SAFAVIPOUR, M. KHARAZIHA, M. AMJADI, E. KARIMZADEH, F. ALLAFCHIAN, A. *TiO<sub>2</sub> nanotubes/reduced GO nanoparticles for sensitive detection of breast cancer cells and photothermal performance*. *Talanta*, 208, 120369–. doi:10.1016/j.talanta.2019.120369 (2020).
- [7] MAVRIC, T. *Electrochemical Biosensor Based on TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Cancer Diagnostics*. *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*. Volume 27, 63–105. (2018).
- [8] VITICOLI, M. CURULLI, A. CUSMA, A. KACIULIS, S. NUNZIANTE, S. PANDOLFI, L. VALENTINI, F. PADELETTI, G. *Third-generation biosensors based on TiO<sub>2</sub> nanostructured films*. , 26(5-7), 947–951. doi:10.1016/j.msec.2005.09.080 (2006).
- [9] FARKA, Z. JURIK, T. KOVAR, D. TRNKOVA, L. SKLADAL, P. *Nanoparticle-Based Immunochemical Biosensors and Assays: Recent Advances and Challenges*. *Chemical Reviews*, acs.chemrev.7b00037–. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00037 (2017).
- [10] SHEN, Y. FANG, Q. CHEN, B. *Environmental applications of three-dimensional graphene based macrostructures: adsorption, transformation, and detection*, *Environ. Sci. Technol.* 49 p. 67–84 (2015).
- [11] OHTA, T. BOSTWICK, A. SEYLLER, T. HORN, K. ROTENBERG, E. *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*, *Science* 313 p. 951–954 (2006).
- [12] NI, Z. WANG, Y. YU, T. and SHEN, Z. *Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene*, *Nano Res* 1 p. 273-291 (2008).
- [13] CHOWDHURY, S. BALASUBRAMANIAN, R. *Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater*, *Adv. Colloid Interface*

Sci. 204 p. 3556 (2014).

[14] MOHANTY, N. BERRY, V. *Graphene-Based Single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA Transistor: Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents*. Nano Lett. 8, 4469–4476 (2008).

[15] HONG, W. BAI, H. XU, Y. YAO, Z. GU, Z. SHI, G. *Preparation of Gold Nanoparticle/Graphene Composites with Controlled Weight Contents and Their Application In Biosensors*. J. Phys. Chem. C, 114, 1822–1826 (2010).

[16] GEETHA R. B. MUTHOOSAMY, K. MANICKAM, S. HILAL-ALNAQBI, A. *Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering*. International Journal of Nanomedicine, Volume 14, 5753–5783. (2019).

[17] ARANTES, J. T. *Pesquisadores brasileiros descobrem inesperada propriedade do grafeno*. Agência FAPESP, (2016).

[18] EDWARDS, R. S. COLEMAN, K. S. *Graphene synthesis: relationship to applications*. Nanoscale, n.5, pg 28-51 (2013).

[19] SCHLIERF, A. *Graphene organic hybrid materials*. (2014).

[20] PHIRI, J. et al. *General overview of graphene: production, properties, and application in polymer composites*. Materials Science and Engineering B, n. 215, pg 9-28 (2017).

[21] DONG, J. et al. *Facile synthesis of a nitrogen-doped graphene flower-like MnO<sub>2</sub> nanocomposite and its application in supercapacitors*. Applied Surface Science, n. 487, pg 986-993, (2018).

[22] BAJESTANI, Z. et al. *Significant improvement in the hydrogen storage capacity of a reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite by chemical bonding of Ti–O–C*. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, 6 (39), pp.32831-32838 (2016).

[23] ROWLEY-NEALE, S. J. RANDVIIR, E. P. DENA, A. S. A. BANKS, C. E. *An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms*. Applied Materials Today. Volume 10. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.010> (2018)

[24] SCHNITZLER, D. C. *Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânico/ inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de Titânio obtidos pelo método sol-gel*. (2003).

[25] HANZL, E. R. *Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo (2009).

[26] KHASAWNEH, O. PALANIANDY, P. *Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Using TiO<sub>2</sub> Based Nanocomposite Catalyst-Review*. Civil And Environmental Engineering Reports. 3. 10.2478/ceer-2019-0021 (2019).

- [27] FERNANDES, J. C. *Biossensores de pH, ureia e glicose utilizando a microeletrônica de filmes finos de AZO e TiO<sub>2</sub>*. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto (2016).
- [28] MONTEIRO, G. Z. *Sensoriamento de ph baseado em nanotubos de TiO<sub>2</sub>*. Tese Mestrado. Universidade Federal do ABC (2015).
- [29] ARRUDA, P. M. *Membranas de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Visando Aplicações na Fabricação de Sensores e Células Solares*. Universidade de São Paulo (2018).
- [30] RAO, B. M. et al. *Nanotubos de óxidos funcionais crescidos anodicamente e aplicações*. MRS Communications, 6 (4), 375-396. doi: 10.1557 / mrc.2016.46 (2016).
- [31] SEEKAEW, Y. PON-ON, W. WONGCHOOSUK, C. *Ultrahigh selective room-temperature ammonia gas sensor based on tin–titanium dioxide/reduced graphene/carbon nanotube nanocomposites by the solvothermal method*. ACS omega, v. 4, n. 16, p. 16916-16924, (2019).
- [32] MORAIS, A. *Preparação e caracterização de filmes compósitos contendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e óxido de grafeno reduzido para estudos da foto-oxidação da água e aplicação em células solares*. 174 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP (2015).
- [33] LIU, Y. ZHANG, Z. HU, R. *Synthesis of three-dimensional hierarchically porous reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced hydrogen storage*. Ceramics International. Volume 44, Issue 11. Pages 12458-12465. ISSN 0272-8842. (2018).
- [34] HUANG, C.C. PU, N.W. WANG, C.A. HUANG, J.C. SUNG, Y. Ger, M. D. *Hydrogen storage in graphene decorated with Pd and Pt nano-particles using an electroless deposition technique*. Separation and Purification Technology. Volume 82. Pages 210-215, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.020> (2011).
- [35] BAJESTANI, Z. G. YURUM, A. YURUM, Y. *Significant improvement in the hydrogen storage capacity of a reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite by chemical bonding of Ti–O–C*. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, 6 (39), pp.32831-32838 (2016).
- [36] LIU, E. et al. *Adsorption of hydrogen atoms on graphene with TiO<sub>2</sub> decoration*. J Appl Phys 113:153708 (2013).
- [37] SCRIVEN, L. E. *Physics and applications of dip coating and spin coating*. MRS Online Proceedings Library Archive, v. 121, (1988).
- [38] SKOOG, D. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Douglas A. Skoog, F. James Holler e Timothy A. Nieman - 5. ed. (2009).
- [39] PERUMBILAVIL, S. et al. *White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region*. Applied Physics Letters.

(2015).

[40] WANG, J. LIN, Z. **Freestanding TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Ultrahigh Aspect Ratio via Electrochemical Anodization**. *Chemistry of Materials*, 20(4), 1257–1261. (2008).

[41] JOHRA, F. T. LEE, J. W. JUNG, W. G. **Facile and safe graphene preparation on solution based platform**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883–2887. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.022 (2014).

[42] KASHYAP, D. KYUNG-HEE, P. MARSHAL, D. **Two-step Process for Programmable Removal of Oxygen Functionality of Graphene Oxide: Functional, Structural and Electrical Characteristics**. *RSC Adv.*, (), 10.1039/C5RA18880F–. doi:10.1039/C5RA18880F (2015).

[43] ROMMOZZI, E. ZANNOTTI, M. GIOVANNETTI, R. D'AMATO, C. FERRARO, S. MINICUCCI, M. GUNNELLA, R. DI CICCIO, A. **Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite: From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications**. *Catalysts*, 8(12), 598–. doi:10.3390/catal8120598 (2018).

[44] CHEN, J. et al. **Titanium Dioxide Nanostructures for Photoelectrochemical Applications**. *Progress in Materials Science*. 98. 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006 (2018).

[45] GALSTYAN, V. et al. **Reduced Graphene Oxide–TiO<sub>2</sub> Nanotube Composite: Comprehensive Study for Gas Sensing Applications**. *ACS Applied Nano Materials*. (2018).

[46] FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors Physics Designs and Applications**, 4 ed. , New York: Springer, (2010).

[47] FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors Physics Designs and Applications**, 2 ed. , New York: Springer, (2004).

[48] FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors Physics Designs and Applications**, 5 ed. , New York: Springer, (2016).

[49] THOMAZINI, D.; ALBUQUERQUE, P. U. B. **Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações**, 9 ed. , São Paulo. Erica, (2020).

[50] INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. VIM. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados**, 1 ed. , Luso-Brasileira. Rio de Janeiro-RJ, (2012).

[51] DOEBELIN, E. O. Measurement Systems Application and Design. In. **International Electrotechnical Vocabulary**, 4 ed., (2013).

[52] RUIZ, A. S.; GARCÍA, F. A. R.; NOGUERA, J. C. R. **Guía Práctico de Sensores.**, Creaciones Copyright, (2010).

[53] SILVA, C. R. M.; NOGUEIRA, J. W. L. **Condicionamento de Sinais em Sistemas Aerogeradores de Pequeno Porte.**, Anais. V National Congress of Mechanical Engineering. Salvador, Bahia, Brasi, p.1-8, 2008.

- [54] LIMA, A.L. *Desenvolvimento de um Sistema Para Aquisição e Processamento de Sinais Utilizando a Plataforma TIVAWARE para Aplicações em Smat Grid.*, Dissertação. Universidade Federal da Paraíba (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica), 123p. 2015.
- [55] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. *Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos.* , Química Nova, v.29, n.6, 2006.
- [56] MOHANTY S. P.; KOUGIANOS. E. *Biosensors: a tutorial review.*, IEEE Potentials, vol. 25, n°. 2, pp. 35–40, 2006.
- [57] PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H.; SCHOENFISCH, M. H. *Electrochemical Sensors.*, Anal. Chem. v.82, n.12, p.4723-4741, 2010.
- [58] GAMA, M. S.; AFONSO, J. C. De *Svante Arrhenius ao Peagâmetro Digital: 100 Anos de Medida de Acidez.*, Quim. Nova. v.30, n.1, p.232-239, 2007.
- [59] MANJAKKAL, L.; SZWAGIERCZAK, D.; DAHIYA, R. *Metal oxides based electrochemical pH sensors: current progress and future perspectives.*, Materials Science, v. 109, 2020.
- [60] Wheastone Bridge, Disponível em: <https://www.electronics-tutorials.ws/blog/wheatstone-bridge.html>
- [61] MALVINO, ALBERT; BATES, D. J. *Eletrônica*, 8 ed. , Porto Alegre, 2016