UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

AMANDA AKEMY KOMORIZONO

Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio.

São Carlos

2021

AMANDA AKEMY KOMORIZONO

Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio.

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Valmor Roberto Mastelaro

Co-orientador: Bruno Sanches de Lima

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

K75	<p>Komorizono, Amanda Akemy</p> <p>Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio. / Amanda Akemy Komorizono; orientador Valmor Roberto Mastelaro; coorientador Bruno Sanches de Lima. São Carlos, 2021.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.</p> <p>1. óxido de grafeno reduzido. 2. redução a laser. 3. nanocompósito de rGO/ZnO. 4. sensores de gases tóxicos. I. Título.</p>
-----	--

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **AMANDA AKEMY KOMORIZONO**.

Título da dissertação: "Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio".

Data da defesa: 03/08/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP)

Aprovada

Dr. **Murilo Santhiago**
(Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/CNPEM)

Aprovada

Prof. Dr. **Neftali Lenin Villarreal Carreño**
(Universidade Federal de Pelotas/UFPel)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico este trabalho aos meus pais, Valéria e Guilherme e as minhas irmãs Leticia e Daniele, que sempre apoiaram minhas escolhas, me incentivaram e possibilitaram minha chegada até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Valéria e Guilherme e as minhas irmãs Leticia e Daniele por acreditarem em mim e proporcionarem todas as oportunidades necessárias para eu chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro por aceitar me orientar no mestrado. Por proporcionar toda infraestrutura, suporte, confiança e ensinamentos para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Bruno Sanches de Lima por aceitar me co-orientar nesse trabalho. Por toda paciência para me ensinar os conceitos e técnicas necessárias para o desenvolvimento desse trabalho. Por sempre estar a disposição para me ajudar, discutir ideias e resultados e por todo apoio, confiança e incentivo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Aos técnicos Cássio, Maria Inês e Geraldo e ao Engenheiro Luiz por todo suporte técnico necessário para o desenvolvimento dessa pesquisa, ajuda em experimentos e discussão de resultados. A secretaria Erica por toda ajuda com a parte burocrática.

Aos amigos do grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), especialmente a Gabryella, Gustavo, Laureano, Vinicius, Ramon e Naiara por toda a ajuda em experimentos, disciplinas e incentivos durante o desenvolvimento desse trabalho. Pela amizade e confraternizações fora do laboratório.

Ao meu amigo Humberto, que mesmo seguindo caminho diferente está sempre presente na minha vida. Obrigada por todo apoio, incentivo e conselhos. Por assistir minhas prévias e se oferecer para ler meus textos mesmo não entendendo nada do assunto. Por aguentar minhas mudanças de humor e meu pessimismo. Por aceitar todos os rolês aleatórios que eu invento mesmo morando em cidades diferentes e topa todos os que estão por vir depois da pandemia.

Ao meu amigo Wallace, que mesmo com a distância está sempre presente no meu dia a dia. Obrigada por todo apoio e por acreditar em mim, na maioria das vezes mais do que eu mesmo acredito. Por toda preocupação, paciência e disposição para ficar me ouvindo.

Ao meu amigo Ramon, por todas as conversas, ideias e ajuda nesse trabalho. Obrigada pelo apoio e incentivo, por estar disponível para ler meus textos e assistir prévias, mesmo eu nunca enviando. Pela amizade fora do laboratório, pelos rolês, vergonhas públicas, conversas sobre coisas aleatórias e planejamento de viagens futuras.

As amigas que conheci durante o estágio e trouxe para a vida, Ana Cláudia, Lidiane e Daniella. Obrigada por todas as conversas e jogos online durante essa pandemia. Por toda a ajuda em química, ideias no meu projeto e por estarem sempre dispostas a assistir minhas prévias e ler meus textos.

Ao meu amigo Marcos que conheci por acaso durante meu tempo em São Carlos. Obrigada pelo apoio, pelas conversas, pelas informações sobre coisas aleatórias e pelo ensinamento de novas gírias.

Aos amigos do grupo Shirander, Humberto, Leandro, Paulo e Vinicius, que surgiu durante a graduação e continua até hoje. Obrigada por todo incentivo e por toda a ajuda de criatividade que o grupo me deu.

Aos amigos de infância, Murilo, Fábio, Luís, Marília, Douglas, Suellen que mesmo com o passar dos anos continuam presentes. Obrigada pelo apoio, incentivos e conversas.

Ao Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) pelas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM). Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC-DQ-UFSCar) pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura. Ao Laboratório de Microfabricação (LMF-LNNano) pela estrutura disponível para a preparação dos eletrodos interdigitados e pelo auxílio dos funcionários Angelo, Maria Helena e Rui (projeto LMF-14771).

A todos que ajudaram de alguma forma durante o desenvolvimento deste trabalho.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

John F. Kennedy

RESUMO

KOMORIZONO, A. A. **Título: Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio.** 124p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Devido as suas excelentes propriedades, materiais a base de grafeno são considerados materiais promissores para a nova geração de sensores de gás. Contudo, sensores a base de materiais de grafeno pristino não apresentam uma boa sensibilidade. Alguns trabalhos reportam que a adição a materiais a base de grafeno de nanopartículas metálicas ou de óxidos metálicos, como o óxido de zinco (ZnO), melhoram a performance desses materiais quanto à suas propriedades sensoras. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo para a produção de nanocompósitos de rGO/ZnO para aplicação como sensores de gás. Neste trabalho o óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo método de Hummers modificado e reduzido (rGO) utilizando a radiação proveniente de um laser. Nanopartículas de ZnO foram produzidas pelo método dos precursores poliméricos - Pechini. Os nanocompósitos foram preparados por três diferentes metodologias diferentes e depositados em substratos de Si e eletrodos por *drop-casting*. Os resultados obtidos sugerem que o nanocompósito produzido pela metodologia onde uma solução de ZnO foi depositada sobre um filme de rGO apresenta uma distribuição mais homogênea do ZnO sobre o filme de rGO. Medidas de detecção do gás ozônio mostrou que os filmes de rGO_Sigma e de todos os nanocompositos apresentam sensibilidade ao ozônio nas condições de medida. O nanocompósito da metodologia 2 foi o que apresentou uma maior resposta ao gás (%), entretanto, apresentando também um elevado tempo de recuperação quando não mais exposto ao gás.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido, redução a laser, nanocompósito de rGO/ZnO, sensores de gases tóxicos.

ABSTRACT

KOMORIZONO, A. A. **Title: Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) and rGO/ZnO nanocomposite for application in ozone gas sensors.** 124p. Dissertação (Mestrado) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, 2021.

Due to their excellent properties, graphene-based materials are considered promising materials for the new generation of gas sensors. However, sensors based on pristine graphene materials do not exhibit good sensitivity. Some works report that the addition to graphene-based materials of metallic nanoparticles or metallic oxides, such as zinc oxide (ZnO), improves the performance of these materials in terms of their sensor properties. Thus, the objective of this work is the development of low-cost and straightforward methodology to produce rGO/ZnO nanocomposites for application as ozone sensors. Hence, here rGO was synthesized by the modified Hummers method and reduced using laser radiation. ZnO nanoparticles were produced by the method of polymeric precursors - Pechini. The nanocomposites were prepared by three different methodologies and deposited on Si substrates and electrodes by drop-casting. In methodology 1 a ZnO solution was deposited on an rGO film. In methodology 2, a ZnO solution was deposited on a GO film, and both were reduced by laser. And in methodology 3, a ZnO solution was dispersed in an rGO solution and deposited on the substrate. Raman spectroscopy and X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements confirm the reduction of graphene oxide (GO) with only a small amount of residual oxygen. Scanning electron microscopy (SEM) images show the formation of a periodic, porous structure after the reduction of rGO films. X-ray diffraction (XRD) measurements and Raman spectroscopy confirm the formation of the wurtzite structure of ZnO. The results obtained suggest that the nanocomposites produced by methodology 1 present a more homogeneous distribution of ZnO over the rGO film. Ozone gas detection measurements showed that rGO_Sigma films and all nanocomposites are sensitive to ozone under the measurement conditions. Among the sensors studied, the one with the highest response (%) was the nanocomposite of methodology 2, however, it has a high recovery time.

Keywords: Reduced graphene oxide, laser reduction, rGO/ZnO nanocomposite, toxic gas sensors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - (a) Estrutura do Grafeno; (b) hibridização sp^2 e (c) geometria da hibridização sp^2 .	31
Figura 2 - (a) Estrutura do GO; (b) hibridização sp^3 e (c) geometria da hibridização sp^3 .	32
Figura 3 - Estrutura do GO proposta por Lerf e Klinowski.	33
Figura 4 - Rota de produção do óxido de grafeno via oxidação do grafite.	36
Figura 5 - Estrutura wurtzita do ZnO sendo os átomos em amarelo Zn e em cinza O.	41
Figura 6 - Método de Pechini - Quelação do metal e formação da cadeia polimérica.	42
Figura 7 - Mecanismo de funcionamento de sensores a base de semicondutores óxidos metálicos do (a) tipo n e (b) tipo p.	46
Figura 8 - Mecanismos de reação de um semiconductor do tipo n (a) no ar e (b) exposto ao gás HCHO.	48
Figura 9 - Sensibilidade em função do tamanho de cristalito para uma amostra de SnO_2 .	49
Figura 10 - Três mecanismo de dependência do tamanho de grão nas propriedades de detecção de sensores de SMO.	50
Figura 11 - Efeito do tamanho de partícula na sensibilidade de sensores de CO.	51
Figura 12 - Efeito do tamanho de partículas de sensores de WO_3 quando expostos a (a) NO_2 e (b) NO.	52
Figura 13 - Mecanismo de dopagem. (a) sensibilização eletrônica e (b) sensibilização química.	53
Figura 14 - (a) Parâmetros que podem ser afetadas pela adição de dopantes, (b) concentração de dopante.	53
Figura 15 - Resposta dos sensores de SnO_2 obtidos por (a) combustão em gel e (b) síntese hidrotérmica.	55
Figura 16 - Espécies de água formada em diferentes temperaturas na superfície do SnO_2 .	56
Figura 17 - Modelo esquemático de um sensor de SnO_2 dopado com Sm_2O_3 exposto (a) C_2H_2 e (b) C_2H_2 + umidade.	58
Figura 18 - (a) resposta ao gás etanol a $350^\circ C$ de sensores a base de ZnO com diferentes morfologias e (b) seletividade a $350^\circ C$ do sensor a base de nanoflores de ZnO.	59
Figura 19 - (a) sensibilidade do sensor de ZnO quando exposto a H_2 e (b) seletividade do sensor de ZnO em função da temperatura para diferentes gases.	60
Figura 20 - (a) Sensibilidade dos filmes de rGO em diferentes temperaturas e (b) tempo de resposta e recuperação dos filmes de rGO em temperatura ambiente.	62
Figura 21 - Resposta dos sensores de ZnO e rGO/ZnO para diferentes gases em (a) $200^\circ C$ e (b) $250^\circ C$.	64
Figura 22 - Resposta ao cloroformio em temperatura ambiente dos sensores (a) rGO, (b) rGO/ZnO, (c) rGO/ZnO em diferentes proporções e (d) comparação entre todas as respostas.	65
Figura 23 - Representação esquemática do Método de Hummers modificado.	69
Figura 24 - Representação esquemática do processo de purificação da síntese de GO.	70
Figura 25 - Produção de filmes de GO.	71
Figura 26 - Esquema da redução a laser.	72
Figura 27 - Esquema experimental das três metodologias utilizadas na produção de nanocompósitos.	74
Figura 28 - Difração de raios X do grafite, GO, rGO_266 e rGO_266/1064.	80

Figura 29 - (a) Microscopia de Força Atômica do GO; (b) gráfico altura x Offset da linha 1 traçada em (a).....	82
Figura 30 - Espectro Raman dos filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.....	84
Figura 31 - Espectro Survey de XPS dos filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.	87
Figura 32 - Espectro de alta resolução de C para os filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.	88
Figura 33 - Micrografias com ampliações de 5 kX e 25 kX, respectivamente, dos filmes de (a) e (b) GO 25; (c) e (d) rGO_266; (e) e (f) rGO_266/1064.....	90
Figura 34 - (a) Razão ID/IG em função da fluência; (b) razão I2D/IG em função da fluência (c) tamanho de cristalito (L_a) em função da temperatura e (d) Espectro Raman dos filmes de rGO.....	93
Figura 35 - (a) Espectro Survey dos filmes de rGO reduzidos em diferentes condições e (b) Espectro de alta resolução de C do filme de rGO_100_14.	94
Figura 36 - (a) Concentração de oxigênio em função da fluência e (b) concentração de C-C sp^2 em função da fluência.	95
Figura 37 - DRX com refinamento Rietveld do pó de ZnO.....	96
Figura 38 - Espectro Raman das nanopartículas de ZnO.....	97
Figura 39 - XPS das nanopartículas de ZnO. (a) survey; (b) alta resolução de C 1s; (c) alta resolução de O 1s e (d) alta resolução de Zn.	99
Figura 40 - Imagem de MEV com ampliação de 100 kX das nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini.	100
Figura 41 - Distribuição do tamanho de partículas calculado a partir da Figura 39.	100
Figura 42 - (a) Espectro Raman e (b) Imagem de microscopia óptica do nanocompósito preparado pela metodologia 1.	102
Figura 43 - (a) Espectro Raman em duas regiões e (b) Imagem de microscopia óptica do nanocompósito preparado pela metodologia 2.....	103
Figura 44 - (a) Espectro Raman do filme de rGO_Sigma e do filme da metodologia 3 e imagem de microscopia óptica (b) rGO_Sigma e (c) Metodologia 3.	104
Figura 45 - Espectro Survey XPS dos filmes dos nanocompósitos.	106
Figura 46 - Espectro de alta resolução de C 1s para os nanocompósitos.....	107
Figura 47 - Espectro de alta resolução de O 1s para os nanocompósitos.	108
Figura 48 - Espectro de alta resolução de Zn 2p para os nanocompósitos.	109
Figura 49 - Imagens de MEV com ampliação de 25 kX do filme (a) rGO_266 e dos filmes preparados pela metodologia 1 com (b) 1 camada, (c) 2 camadas e (3) camadas de ZnO depositadas.	110
Figura 50 - Ampliação da Figura 46(b).	111
Figura 51 - Imagens de MEV do compósito produzido pela metodologia 2 (a) região apenas com rGO com ampliação de 100 kX e região com rGO e ZnO com ampliação de (b) 25 kX, (c) 50 kX e (d) 100 kX.	112
Figura 52 - Imagens de MEV do compósito produzido pela metodologia 3 com ampliação de (a) 25 kX, (b) 50 kX e (c) 100 kX.....	112
Figura 53 - Detecção de gás O_3 utilizando o sensor de rGO_Sigma. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.	114
Figura 54 - Detecção de gás O_3 utilizando o sensor de rGO/ZnO preparado pela metodologia 1. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.	115

Figura 55 - Detecção de gás O ₃ utilizando o sensor de r(GO/ZnO) preparado pela metodologia 2 (a) 100°C, (b) 5°C, (c) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.....	116
Figura 56 - Detecção de gás O ₃ utilizando o sensor de (rGO)s/ZnO preparado pela metodologia 3. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.	118
Figura 57 - Resposta (%) dos sensores de gás em diferentes temperaturas de operação quando exposto a 450 ppb.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos principais parâmetros dos sensores de gás.	44
Tabela 2 - Dados obtidos da análise de DRX do grafite, GO e rGO.	81
Tabela 3 - Dados de espectroscopia Raman dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064. .	85
Tabela 4 - Dados obtidos do espectro Survey dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064.	87
Tabela 5 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de C dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064.	88
Tabela 6 - Conjunto de amostras do estudo dos parâmetros do laser em $\lambda = 266$ nm.	91
Tabela 7 - Posição das bandas D, G e 2D, razão I_D/I_G , I_{2D}/I_D e tamanho de cristalito (L_a) dos filmes de rGO.	93
Tabela 8 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o ZnO.	96
Tabela 9 – Dados teóricos e experimentais dos modos de vibrações do ZnO em espectroscopia Raman.	98
Tabela 10 - Resumo dos processos empregados em cada metodologia dos nanocompósitos de rGO/ZnO.	101
Tabela 11 - Dados do espectro Raman do filme de GO e dos compósitos.	105
Tabela 12 - Dados obtidos do espectro survey dos nanocompósitos.	106
Tabela 13 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de C 1s para os nanocompósitos..	107
Tabela 14 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de O 1s dos nanocompósitos.	109

Sumário

1. Introdução	27
2. Revisão Bibliográfica	31
2.1. Grafeno e Óxido de grafeno.....	31
2.2. Síntese do Óxido de Grafeno - Método de Hummers	33
2.3. Óxido de Grafeno Reduzido	35
2.3.1. Métodos de Redução do Óxido de Grafeno	36
2.3.2. Redução do grafeno através da radiação Laser	39
2.4. Óxido de Zinco.....	40
2.4.1. Estrutura e propriedades.....	40
2.4.2. Síntese do ZnO através do Método dos Precursores Poliméricos - Pechini.....	41
2.5. Sensores de Gás	42
2.5.1. Mecanismo do funcionamento de sensores de gás a base de óxidos metálicos semicondutores (SMO)	44
2.5.2. Fatores que influenciam as propriedades sensoras dos óxidos semicondutores	48
a) Tamanho de Partícula	48
a) Adição de um Dopante	52
b) Espessura e porosidade dos filmes	54
c) Umidade.....	55
2.5.3. Sensores de gás a base de ZnO.....	58
2.5.4. Sensores a base de materiais de grafeno	61
2.5.5. Sensores a base de nanocompósitos de rGO/ZnO.....	63
2.6. Gás ozônio (O ₃).....	65
3. Objetivos.....	67
4. Metodologia de síntese e caracterização das amostras	69
4.1. Síntese	69
4.1.1. Síntese de Óxido de Grafeno (GO)	69
4.1.2. Síntese de Nanopartículas de ZnO	70
4.2. Produção de filmes de GO e rGO	71
4.2.1. Filmes de GO.....	71
4.2.2. Filmes de rGO	71
4.3. Processamento de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxido de zinco....	72
4.3.1. Metodologia 1 – rGO/ZnO	72
4.3.2. Metodologia 2 – r(GO/ZnO)	73
4.3.3. Metodologia 3 – (rGO) _s /ZnO	73

4.4.	Medidas de gás	74
4.5.	Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.....	75
4.6.	Preparação das amostras para caracterização	76
4.6.1.	Amostras para AFM.....	76
4.6.2.	Amostras para DRX.....	76
4.6.3.	Amostras para XPS, Raman e MEV	76
5.	Resultados e Discussão	79
5.1.	Caracterização do óxido de grafeno (GO) e dos filmes de grafeno reduzido (rGO).....	79
5.1.1.	Caracterização estrutural do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	79
5.1.2.	Caracterização composicional dos filmes de GO e rGO	86
5.2.	Caracterização Morfológica dos filmes de GO e rGO	89
5.3.	Estudo dos parâmetros de velocidade de varredura e da fluência do laser de Nd:YAG nos processos de redução fototérmica e fotoquímica	90
5.4.	Caracterização das Nanopartículas de ZnO.....	95
5.4.1.	Caracterização Estrutural das Nanopartículas de ZnO	95
5.4.2.	Caracterização Composicional das Nanopartículas de ZnO.....	98
5.4.3.	Caracterização morfológica das nanopartículas de ZnO	99
5.5.	Caracterização dos Nanocompósitos de Óxido de Grafeno Reduzido e Óxido de Zinco	101
5.5.1.	Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos.....	101
5.5.2.	Caracterização composicional dos nanocompósitos.....	105
5.5.3.	Caracterização morfológica dos compósitos de rGO/ZnO	109
5.6.	Propriedades Sensoras	113
6.	Conclusão.....	121
7.	Perspectivas Futuras.....	123
	Referências	125

1. Introdução

O grafeno é um material bidimensional (2D) composto por uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 que estão ligados formando uma estrutura hexagonal na forma de favo de mel. Devido as suas excelentes propriedades tais como alta condutividade elétrica e térmica (5300 W/mK), alta transmissão óptica ($> 90\%$), alta mobilidade de transporte ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alta resistência mecânica com módulo de elasticidade de 1 TPa, o grafeno é um material em potencial para aplicações em células solares, transistores, dispositivos optoeletrônicos, dispositivos de armazenamento de energia, sensores entre outros^{1,2,3}. Diferentes metodologias são utilizadas para a síntese de grafeno, entre elas, a redução do óxido de grafeno (rGO) é uma das rotas mais utilizadas, pois é possível uma rota economicamente viável e pode ser produzida em larga escala^{4,5}. As principais rotas para a redução do óxido de grafeno são redução química, térmica e eletroquímica. Contudo, a redução química faz uso de reagentes tóxicos, gera subprodutos e incorpora impurezas como sódio na estrutura do material. A redução térmica necessita de altas temperaturas, gera defeitos na estrutura do material e ocorre grande perda de massa. E não é possível a produção em larga escala de rGO através da redução eletroquímica. Recentemente, vários grupos vêm estudando a utilização de radiação eletromagnética, como lasers, para a redução do óxido de grafeno^{1,2}. A técnica de redução a laser não possui as desvantagens citadas acima além disso, são rápidas e podem ser escalonadas para a produção em larga escala de dispositivos eletrônicos⁶.

Recentemente, sensores de gás a base de materiais de grafeno vêm sendo amplamente investigados para detecção de diversos gases tóxicos como NO_2 , NH_3 e CO_2 em diferentes condições e temperaturas de operação. As rotas de síntese do grafeno e processos de fabricação empregados possuem grande influência na performance dos sensores. Essa dependência está ligada ao fato que o comportamento de detecção de gás está diretamente relacionado com a estrutura eletrônica e a área superficial específica do material⁷. Entre as rotas empregadas para a síntese de grafeno, o óxido de grafeno reduzido (rGO) vem sendo muito estudado para detecção de gás, pois a presença de grupos funcionais oxigenados residuais e defeitos na superfície do material é um fator positivo para adsorção e interação do gás alvo. O número de grupos funcionais e defeitos aumentam a resposta do sensor, contudo, isso afeta o tempo de recuperação (tempo para o sensor retornar ao valor inicial da resistência antes de ser exposto ao gás) que diminui com o aumento dos domínios sp^2 , isto é, com a alta

redução de GO⁸. Contudo, estudos tem reportado que sensores a base de rGO puro apresentam baixa sensibilidade por causa que a adsorção das moléculas dos gases é feita via interação de Van der Waals, o que resulta em um longo tempo de resposta e recuperação. Como a detecção de gases é um fenômeno de superfície, a decoração da superfície de materiais a base de grafeno com nanopartículas metálicas ou nanoestruturas de óxidos metálicos irão afetar a performance do dispositivo. A formação de nanoestruturas híbridas de rGO com semicondutores óxidos metálicos têm atraído grandes estudos por causa de suas interações sinérgicas⁹.

Os semicondutores de óxidos metálicos (SMOx) foram os primeiros materiais empregados na tecnologia de detecção de gases tóxicos na década de 1950.¹⁰ Esses materiais exibem excelente sensibilidade, baixo custo e fácil fabricação¹¹. Os semicondutores de óxidos metálicos são divididos em tipo p e tipo n. Os sensores a base de semicondutores do tipo n, como SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃, In₂O₃, Fe₂O₃, MoO₃ e V₂O₅, são mais estudados em comparação com os semicondutores do tipo p, como CuO, NiO, Co₃O₄, Cr₃O₄, MnO₂ e Mn₃O₄, isso deve-se a baixa resposta dos sensores do tipo p¹². Entre os semicondutores óxidos metálicos do tipo n, o óxido de zinco (ZnO) é um dos materiais mais promissores para aplicação em sensores de gás. Isso deve-se a sua *band gap* direta, 3,37 eV, larga energia de ligação de excitação, 60 meV, alta estabilidade térmica e química e boa resistência a oxidação^{13,14}. A temperatura de operação de sensores a base de ZnO é na faixa de 200 a 450°C¹⁴. Essa alta temperatura de operação aumenta a resposta do material na presença de gases oxidantes e redutores. Para o gás ozônio, um gás oxidante, o ZnO apresentam alta sensibilidade e um longa estabilidade para uma baixa concentração de O₃ em temperaturas de operação na faixa de 200 a 250°C. Contudo, é essencial melhorar a performance dos sensores de O₃ para operar em temperatura ambiente devido as várias aplicações do gás ozônio na atualidade¹³.

Tem sido reportado que nanoestruturas híbridas de rGO/ZnO vem exibindo características notáveis, pois ZnO é um bom doador de elétrons (semicondutor tipo n) e rGO é um excelente aceitador de elétrons (semicondutor tipo p)^{14,15}. Com base nos resultados mostrando uma melhoria no desempenho dos sensores baseado em nanocompósitos de rGO/ZnO, vários métodos químicos e físicos (CVD, DC *magnetron sputtering*, sínteses de grafeno, ZnO e nanocompósitos de rGO/ZnO entre outros) vem sendo estudado para sintetizar esse material. Porém, a alta temperatura e a instrumentação necessária para esses tipos de

métodos restringem seu uso, pois o custo para a fabricação dos sensores de rGO/ZnO são altos¹³.

Assim, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo para a produção de sensores de gás a base de nanocompósitos de rGO/ZnO. Neste trabalho o rGO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado e reduzido utilizando a radiação proveniente de um laser. Nanopartículas de ZnO foram produzidas pelo método dos precursores poliméricos - Pechini. Os nanocompósitos, preparados por três metodologias diferentes e depositados em substratos de Si e eletrodos por *drop-casting*, foram caracterizados por diferentes técnicas.

Esta dissertação foi dividida da seguinte forma: após uma breve introdução apresentando a motivação para a realização do trabalho e seus objetivos, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema abordado; o capítulo 3 apresenta em detalhes as informações sobre a preparação das amostras, técnicas de caracterização utilizadas e metodologia de análise das amostras; no capítulo 4 são apresentados os principais resultados e discussões e finalmente, no capítulo 5 é apresentada a conclusão do trabalho e uma proposta de atividades futuras.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Grafeno e Óxido de grafeno

O grafeno vem atraindo a atenção da comunidade científica desde que foi isolado pela primeira vez pelos físicos André Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, em 2004. Devido a suas excelentes propriedades como alta condutividade elétrica e térmica (5300 W/mK), alta transmissão óptica ($> 90\%$), alta mobilidade de transporte ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alta resistência mecânica com módulo de elasticidade de 1 TPa, o grafeno é um candidato em potencial para aplicações como por exemplo, em células solares, diodos de emissão de luz (LED), painéis *touch-screen*, dispositivos de armazenamento de energia, eletrodos transparentes, transistores, dispositivos de memória, sensores de gás entre outros ^{16,2,17}.

O grafeno é um material bidimensional que consiste em uma única camada de átomos de carbono sp^2 hibridizados formando uma rede de simetria hexagonal, similar à favos de mel ³, como pode ser observado na Figura 1(a). Cada átomo de carbono possui três ligações σ , que são responsáveis pela estrutura hexagonal do grafeno, e uma ligação π na direção z formando uma geometria trigonal plana. Essas ligações π apresentam dois estados degenerados, ligante (π) e antiligante (π^*). As ligações π são responsáveis por suas ótimas propriedades eletrônicas ¹⁸. Uma representação da hibridização sp^2 e da geometria formada por essa hibridização podem ser observadas nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(b) e (c).

Figura 1 - (a) Estrutura do Grafeno; (b) hibridização sp^2 e (c) geometria da hibridização sp^2 .

Fonte: Autoria própria.

Atualmente existem vários métodos para a obtenção do grafeno. As principais rotas são deposição de vapor químico (CVD), crescimento epitaxial, exfoliação micromecânica de grafite, crescimento epitaxial em superfícies eletricamente isolantes e criação de suspensões coloidais, redução do óxido de grafeno (GO) produzido por esfoliação de grafite, esfoliação eletroquímica ^{4,19}. A obtenção do grafeno através da redução de óxido de grafeno vem atraindo interesse da comunidade científica, pois é possível a sua produção em massa e é considerado economicamente viável ⁵.

O óxido de grafeno (GO) consiste em uma folha de grafeno decorada com vários grupos funcionais oxigenados em seu plano basal e nas bordas. Os principais grupos funcionais oxigenados encontrados são grupos hidroxila (C-OH), carbonila (C=O), epóxi (C-O) e carboxila (COOH). O GO é produzido a partir da oxidação do grafite, resultando em uma estrutura híbrida composta de carbonos com domínios sp^2 e sp^3 ²⁰. A estrutura do GO, uma representação esquemática da hibridização sp^3 e sua geometria podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 - (a) Estrutura do GO; (b) hibridização sp^3 e (c) geometria da hibridização sp^3 .

Fonte: Autoria própria.

O óxido de grafeno é obtido pela exfoliação das folhas do óxido de grafite. O óxido de grafite foi sintetizado pela primeira vez pelo britânico B.C. Brodie em 1859 durante seus estudos para a determinação da fórmula molecular do grafite. E aprimoradas por Staudenmaier (1898) e Hummers (1958). Com a descoberta do grafeno em 2004, a técnica de oxidação do grafite foi aprimorada, método de Hummers modificado, para a obtenção de um material similar ao grafeno, conhecido como óxido de grafeno (GO). Vários estudos têm o objetivo de apresentar um modelo que represente a estrutura química do GO, contudo, ainda não foi possível desenvolver um modelo que descreva totalmente este material do ponto de vista estrutural e químico. Esta dificuldade vem do fato que o óxido de grafeno é um material

parcialmente amorfo e não estequiométrico. Além disso, variações no grau de oxidação causado por diferenças no material inicial (principalmente na fonte do grafite) e métodos de oxidação utilizados, pode gerar mudanças significativas na estrutura do óxido de grafeno. O modelo mais aceito na comunidade científica é o modelo desenvolvido por Lerf e Klinowski, que pode ser observado na Figura 3^{5,21}. O modelo de Lerf e Klinowski é um modelo não estequiométrico em que o plano basal do material é decorado com grupos hidroxila e epóxi, enquanto as bordas são decoradas com grupos carbonila, provavelmente na forma de ácido carboxílico ou como defeitos orgânicos. Estudos utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) visam caracterizar melhor a estrutura do material ⁵.

Figura 3 - Estrutura do GO proposta por Lerf e Klinowski.

Fonte: Dreyer *et al.* (2010)²¹.

2.2. Síntese do Óxido de Grafeno - Método de Hummers

Um método bastante empregado para a produção do grafeno é a redução do óxido de grafeno (GO). O óxido de grafeno pode ser sintetizado pela oxidação do grafite seguido pela exfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno. Os grupos funcionais oxigenados que são formados durante o processo de oxidação do grafite tornam o óxido de grafite hidrofílico e com isto, o material pode ser disperso em vários solventes, incluindo água. A dispersão do óxido de grafite é sonicada para formar uma dispersão de óxido de grafeno e os grupos oxigenados podem ser removidos pela redução do material, obtendo o óxido de grafeno reduzido ^{18,20}.

Como mencionado anteriormente, a primeira síntese de óxido de grafite foi desenvolvida pelo químico britânico B. C. Brodie, em 1859. Na época ele não sabia que o

material que ele obteve era na realidade o óxido de grafite. Brodie estava estudando a estrutura do grafite pela exploração da reatividade das lamelas de grafite. Seu objetivo era determinar a fórmula molecular do grafite e seu peso molecular. Em uma de suas reações, Brodie misturou cloreto de potássio ($KClO_3$) a uma pasta de grafite em ácido nítrico fumegante (HNO_3) e obteve um material com massa total maior do que a lamela de grafite inicial. Esse material obtido era composto de carbono, oxigênio e hidrogênio. Brodie realizou sucessivos tratamentos oxidativos para aumentar o teor de oxigênio da amostra e atingiu o limite após quatro reações. O material final obtido dispersava em água pura e básica, mas não em meio ácido^{21,22}.

O método desenvolvido por Brodie possui quatro principais problemas: 1) A reação demora cerca de quatro dias, 2) necessita de quatro ciclos de oxidação, lavagem e secagem para atingir níveis extensivos de óxido de grafite e 3) o ácido nítrico fumegante libera gases NO_2/N_2O_4 e 4) gás ClO_2 altamente explosivo é gerado²².

Em 1898, L. Staudenmaier melhorou o método desenvolvido por Brodie misturando dois terços de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), para aumentar a acidez da mistura, e um terço de ácido nítrico junto com o cloreto de potássio. O cloreto de potássio foi adicionado em várias alíquotas ao longo da reação em vez de em uma única adição, como era utilizado na síntese de Brodie. Nesse procedimento proposto por Staudenmaier, uma única etapa de oxidação é necessária para obter um óxido de grafite semelhante ao produzido por Brodie. Apesar dessas modificações no processo, o gás explosivo ainda era liberado e a reação demorava cerca de quatro dias^{21,22}.

Em 1958, Hummers e Offeman desenvolveram um método alternativo para a oxidação do grafite que é um dos mais empregados até hoje. Eles oxidaram grafite com uma mistura de permanganato de potássio ($KMnO_4$), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$), e conseguiram um nível de oxidação similar ao encontrado pelos métodos anteriores^{21,22}. Embora o agente oxidante utilizado na reação seja o $KMnO_4$, a espécie ativa é o heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7). A reação de transformação do $KMnO_4$ em Mn_2O_7 pode ser observado na Equação (1) e (2)²¹. A descrição do processo completo de oxidação desenvolvido por Hummers e Offerman pode ser encontrado no artigo publicado por eles²³.

O método de Hummers e Offerman possui várias melhorias em comparação com os métodos desenvolvidos por Brodie e Staudenmaier. O uso de um agente oxidante forte, como KMnO_4 , diminui o tempo de reação para algumas horas em comparação com a reação de vários dias dos procedimentos anteriores. Hummers não utiliza cloreto de potássio em sua síntese e com isto não há a liberação do gás explosivo de ClO_2 . E a substituição do HNO_3 por NaNO_3 elimina a névoa acida formada nas outras sínteses ²². Apesar das melhorias apresentadas ao longo do tempo, a síntese de óxido de grafeno apresenta algumas variações dependendo dos oxidantes específicos utilizados, da fonte do grafite e das condições da reação ²¹.

Com o tempo foram surgindo várias alterações no método de Hummers original com o objetivo de obter uma oxidação completa do grafite. Essas sínteses passaram a ser conhecidas como métodos de Hummers modificados. As alterações incluem mudança na proporção de reagentes como KMnO_4 e NaNO_3 , substituição do NaNO_3 por H_3PO_4 , tempo de reação, entre outros ²⁴.

2.3. Óxido de Grafeno Reduzido

Os grupos funcionais oxigenados incorporados durante o processo de oxidação do grafite torna o óxido de grafeno um material cuja resistividade elétrica é algumas ordens de grandeza maior que a do grafeno pristino. Isso ocorre porque esses grupos funcionais oxigenados estão ligados covalentemente com os átomos de carbono da estrutura do GO e, além disso, durante a oxidação do grafite, ocorre a quebra dos estados π dos átomos de carbono com domínios sp^2 . A condutividade elétrica do GO pode ser aumentada pela remoção de grupos oxigenados via algum processo de redução. A remoção dos grupos funcionais oxigenados leva a recuperação parcial dos estados π conjugados que foram quebrados durante a oxidação ^{25,26}. Os processos mais conhecidos são redução química, eletroquímica ou térmica.

Dessa forma, é possível perceber que através da redução do GO é possível obter um rGO com boas propriedades ópticas e eletrônicas similares as do grafeno pristino. A restauração das propriedades o óxido de grafeno reduzido não é total uma vez que durante o processo de redução do GO, a remoção dos grupos funcionais oxigenados gera defeitos no plano basal do grafeno. Esses defeitos são causados pela perda de carbono como CO ou CO_2 e

o rearranjo dos átomos de carbono restantes no plano basal leva a formação de defeitos do tipo Stone-Wales. Outro fator que influencia essa diferença do rGO em relação ao grafeno pristino é que alguns dos grupos formados durante a oxidação são grupos éter e carbonil que são fortemente estáveis e difíceis de serem removidos e com isso, o rGO resultante apresenta uma quantidade residual de oxigênio em sua estrutura^{26,27}. A Figura 4 ilustra o processo de oxidação do grafite, esfoliação mecânica e subsequente redução.

Figura 4 - Rota de produção do óxido de grafeno via oxidação do grafite.

Fonte: Autoria própria

2.3.1. Métodos de Redução do Óxido de Grafeno

Uma das rotas mais conhecidas para a obtenção do óxido de grafeno reduzido é por meio da redução química. A redução química com hidrazina foi reportada pela primeira vez por Stankovich²⁵ e hoje é um dos processos de obtenção de rGO mais utilizados. Este processo é especialmente utilizado para a redução de dispersões de GO por não possuir reatividade com a água, principal solvente utilizado para dispersar o GO, enquanto outros redutores fortes possuem uma reatividade considerável com a água. A redução pode ser realizada em temperatura ambiente ou com aquecimento moderado⁵. De modo geral, após a adição de hidrazina na dispersão de GO, um sólido preto começa a precipitar da suspensão e formar aglomerados das nanofolhas de rGO. Este processo ocorre como resultado da

diminuição da concentração dos grupos funcionais oxigenados que torna o material mais hidrofóbico. Análises elementares indicam a presença de uma quantidade residual significativa de oxigênio no rGO⁴. Além disso, estruturalmente, o óxido de grafeno reduzido obtido via redução química por hidrazina é bastante diferente do seu precursor^{5,21}.

Stankovich *et al.* (2007) reportaram uma condutividade de 2420 ± 200 S/m para o rGO que é aproximadamente 5 ordens de magnitude maior do que a condutividade do GO ($0,0206 \pm 0,002$ S/m) e próxima da condutividade do grafite puro (2500 ± 15 S/m). Stankovich *et al.* (2007) sugere que essa alta condutividade obtida para o rGO, apesar da concentração residual de oxigênio, pode ser indicativo de três fatores: 1) interfaces partículas – partículas bastante condutoras, 2) uma rede condutiva muito densa com muitas conexões reticuladas e 3) possíveis canais iônicos de transferência de carga através da amostra²⁵. Cálculos teóricos utilizando um modelo de GO com grupos hidroxila e epóxi indicam que pode ser difícil uma redução abaixo de 6,25% da área de GO por causa da dificuldade de remover os grupos hidroxilas remanescentes⁴.

Recentemente, alguns trabalhos reportam o uso de borohidreto de sódio (NaBH_4) que demonstra ser mais eficiente do que a hidrazina na redução do GO. Para a obtenção de uma redução eficiente é necessário o uso em excesso do reagente redutor, pois ele é hidrolisado pela água. Como esse processo de hidrólise é cineticamente lento, ainda sim, é possível obter uma boa eficiência na redução. O NaBH_4 mostrou-se mais eficiente na redução dos grupos C=O , mas tem uma eficiência de baixa a moderada na redução dos grupos epóxi e ácido carboxílico^{5,21}. Um estudo reportou que amostras de GO reduzidas com borohidreto obtiveram uma resistência de folha de $\sim 59 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ enquanto as amostras reduzidas com hidrazinas obtiveram uma resistência de folha de $\sim 780 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ ²¹.

Uma das principais desvantagens em utilizar a rota de redução química para a obtenção do rGO é a introdução de impurezas heteroatômicas no material. Os átomos de nitrogênio tendem a permanecer ligados covalentemente na superfície do rGO e produzem efeitos profundos na estrutura eletrônica do material resultante. Além disso, não é conhecida nenhuma rota simples para a remoção dessas impurezas da estrutura do rGO²¹.

Outra rota bem conhecida para a obtenção do rGO é a redução térmica. A redução térmica possui um efeito duplo de exfoliação e redução das folhas de rGO. Esse efeito faz desse processo uma boa rota para a produção em larga escala de rGO. Ela consiste em remover os grupos funcionais oxigenados da superfície pelo aquecimento do GO. A exfoliação da estrutura de GO ocorre através da eliminação de dióxido de carbono (CO_2) ou monóxido de carbono (CO) gerados durante o aquecimento que gera uma grande pressão, em

alta temperatura, entre as camadas empilhadas e acaba separando-a. Estudos teóricos utilizando as equações de estado obtiveram que uma pressão de 40 MPa é gerada em 300°C, enquanto uma pressão de 130 MPa é gerada em 1000°C. Através desses resultados e pela análise da constante de Hamaker, foi possível prever a pressão necessária para separar duas camadas de GO, que seria de 2,5 MPa ^{5,21,28}.

Contudo, o processo de remoção dos grupos funcionais oxigenados também remove átomos de carbono (na forma de CO₂) causando danos estrutural as folhas de rGO. Além disso, aproximadamente 30% da massa do rGO é perdida durante a redução térmica gerando defeitos de rede por toda a folha que afetam suas propriedades eletrônicas ^{5,21}.

Becerril *et al.* (2008) realizou um estudo comparativo entre as rotas de redução química e térmica e concluiu que o tratamento térmico é mais efetivo na remoção dos grupos funcionais oxigenados e na restauração das propriedades elétricas do GO. Seu grupo reportou valores de resistência de folha de $10^2 - 10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$ com 80% de transmissão de luz e condutividade de $\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ em filmes reduzidos termicamente a 1100°C ²⁹.

A redução eletroquímica é outra rota que vem sendo amplamente empregada na remoção dos grupos oxigenados do óxido de grafeno. Este processo não utiliza redutores perigosos, como a hidrazina ou borohidreto de sódio, utilizada na redução química e não há necessidade de descarte dos subprodutos. Também não exige altas temperaturas para sua realização. Este método pode reduzir o GO utilizando uma célula eletroquímica normal com uma solução tampão a temperatura ambiente ^{5,21}. Zhou *et al.* (2009) realizou um estudo para reduzir filmes de GO depositados em substratos isolantes de quartzo via voltametria de varredura linear. Da voltametria de varredura linear foi obtida uma curva típica de corrente versus tempo que exigiu três estágios diferentes. Inicialmente, ocorreu um rápido aumento na corrente ao longo dos primeiros 300 s, em seguida, a curva passou por uma lenta diminuição até 2000 s, e por último, um declínio gradual em 5000 s. O processo foi assistido por câmeras digitais que mostraram que conforme a reação prossegue, uma área circular amarela - marrom/preta cresceu ao redor da ponta do eletrodo. Zhou *et al.* (2009) atribuiu isso a eletroredução do filme de GO e a restauração da rede π na estrutura do carbono. A amostra obtida apresenta uma razão O/C de 4,23% e uma condutividade de 85 S cm^{-1} em comparação com 28 S cm^{-1} do filme de GO inicial ³⁰. Embora esta técnica de redução para o óxido de grafeno pareça ser muito eficiente e elimina os problemas de utilização de reagentes perigosos e seus subprodutos que a redução química apresenta e a necessidade de altas temperaturas exigidas na redução térmica, a deposição de óxido de grafeno sobre os eletrodos é susceptível a dificultar a redução eletroquímica em grande escala. E a produção em grande escala é um

requisito necessário para o desenvolvimento de um protocolo de redução de óxido de grafeno para aplicações industriais²¹.

2.3.2. Redução do grafeno através da radiação Laser

Recentemente, vários grupos tentam desenvolver rotas de redução de GO utilizando radiação eletromagnética em técnicas como redução fotocatalítica por UV³¹, redução foto-térmica usando pulso de Xenon³², redução seletiva pela *direct laser writing*³³, indução de grafeno em poliimida^{34,35}, redução a laser de suspensões de GO³⁶, redução a laser de filmes de GO^{16,2,37}, entre outros. As vantagens desses métodos em relação àqueles descritos anteriormente estão no fato de que esses métodos dispensam o uso de reagentes químicos e não geram subprodutos como na redução química^{2,36}. Esses métodos também dispensam a necessidade de tratamentos térmicos em altas temperaturas e não há perdas consideráveis de massa como na redução térmica^{21,36}. Também não apresentam as dificuldades da deposição em eletrodos enfrentadas pela redução eletroquímica. Além disso, métodos baseados em lasers são rápidos e podem ser escalonados para produção de dispositivos em larga escala^{21,6}.

Arul *et al.* (2016) realizou um estudo utilizando diferentes sistemas de laser para a redução direta. Com base nesse estudo, ele propõe que o mecanismo de redução assistida por laser pode ocorrer por dois processos distintos: fotoquímico e foto-térmico. O processo fotoquímico consiste na remoção do oxigênio pela quebra das ligações químicas do carbono com o oxigênio, enquanto que o processo fototérmico pode ser compreendido como a restauração da estrutura sp^2 do grafeno^{16,2}. Neste estudo Arul *et al.* (2016) também concluiu que lasers com pulsos de ns são mais eficientes no processo foto-térmico do que os pulsos de fs. Isso ocorre porque o processo foto-térmico necessita de um pulso com duração mais longa do que os sistemas elétron-fônon do GO absorvam a energia proveniente da radiação. Para o GO, esse tempo é de 0,37 ps. Como os lasers com pulso de fs possuem duração menor do que a requisita para que os elétrons excitados transfiram sua energia para os fônons e assim aqueça o material, ele possui uma eficácia menor do que os com pulso de ns. O mesmo mecanismo ocorre em redução com laser de onda contínua, mas devido ao seu comprimento de onda (788 nm) e da baixa fluência, o processo de foto-térmico é reduzido².

Wan *et al.* (2019) também estudou o mecanismo de redução a laser e seus resultados corrobora com o proposto por Arul *et al.* (2016). Além disso, ele mostrou que os dois processos podem ser modulados através da potência e velocidade do laser. E a quantidade de

cada grupo funcional oxigenado pode ser controlado pela potência do laser. Para isso, ele utilizou um laser com pulso de fs e comprimento de onda de 780 nm e avaliou a redução dos filmes de GO variando a potência (3 a 13 mW) e a velocidade (0,1 a 5 $\mu\text{m/s}$) do laser ¹. Antonelou *et al.* (2018) realizou um estudo comparando os métodos de redução química, térmica e assistida por laser. Ele utilizou um laser de Nd:YAG com pulso em ms e comprimento de onda de 1064 nm para reduzir filmes de GO. Com base em seus resultados, foi concluído que a redução a laser de filmes de GO produz uma estrutura de grafeno de alta qualidade com resistência de folha ($40 \Omega \text{ sq}^{-1}$) menor do que o produzido por rota química ($1,2 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$) ou térmica ($20 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$) ³⁸. Yan *et al.* (2018) reportou um estudo de redução a laser de GO em pó usando um laser com pulso em ns e comprimento de onda de 355 nm. Nesse estudo, ele avaliou a redução de GO variando a fluência do laser. Os melhores resultados de resistência foram obtidos com uma fluência de $0,438 \text{ mJ/cm}^2$. Para essa fluência, a resistência do material diminuiu de $280 \text{ M}\Omega$ (GO) para $0,267 \text{ M}\Omega$ (rGO)¹⁷.

2.4. Óxido de Zinco

2.4.1. Estrutura e propriedades

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n com *bandgap* direto de 3,37 eV e larga energia de éxciton (60 meV) à temperatura ambiente. Apresenta estrutura cristalina de simetria hexagonal, conhecida como wurtzita, de parâmetros de rede $a = 0,325 \text{ nm}$ e $c = 0,521 \text{ nm}$ grupo espacial $P6_3mc$ ^{39,40}. Sua rede pode ser descrita como duas redes hexagonais entrelaçadas de Zn e O, dispostas de forma que cada íon de Zn^{2+} esteja coordenado por quatro íons de O^{2-} em um arranjo tetraédrico. As ligações possuem hibridização sp^3 de caráter quase igualmente iônico e covalente ⁴¹. A estrutura wurtzita do ZnO está apresentada na Figura 5. Sua fase wurtzita não centrossimétrica exibe grandes propriedades piezoelétricas e piroelétricas que o fazem o excelente candidato a aplicações em dispositivos como atuadores mecânicos e sensores piezoelétricos^{42,43}. Além disso, é um material tecnológico importante para aplicações em dispositivos eletrônicos e ópticos como células solares, armazenamento de energia, proteção UV, display de emissão de luz (LED), sensores de gás entre outros ^{39,44}. O ZnO também pode ser sintetizado em diversas nanoestruturas como nanotubos, nanofios, *nanorods*, *nanobelts*, tetrápodes e nanofitas⁴².

Figura 5 - Estrutura wurtzita do ZnO sendo os átomos em amarelo Zn e em cinza O.

Fonte: Michal A. Borysiewicz (2019)⁴¹.

2.4.2. Síntese do ZnO através do Método dos Precursores Poliméricos - Pechini

Os materiais cerâmicos, como ZnO, podem ser sintetizados através de várias rotas como reação em estado sólido de mistura de pó, fusão, cristalização, precipitação, síntese hidrotermal, reação em fase líquida, reação em fase gasosa, sol-gel entre outras³⁹. Entre os métodos citados, o processo sol-gel é um dos mais utilizados por causa de seu fácil controle, baixo custo e baixa temperatura de fabricação⁴⁰. De modo geral, o processo envolve um composto organometálico em um dissolvente alcoólico seguido por hidrólise, condensação e cura para obter um gel que é formado por uma rede inorgânica contínua. Nas últimas décadas o processo sol-gel tem evoluído e vem sendo utilizado para produzir polímeros inorgânicos modificado por meio de moléculas orgânicas para a obtenção de géis híbridos. Os materiais híbridos possuem as propriedades de uma matriz inorgânica e a funcionalidade do componente orgânico. O método de Pechini é uma forma de combinar o processo sol-gel com precursores poliméricos para a produção de um gel híbrido⁴⁵.

A patente do processo Pechini reporta a formação de uma resina polimérica obtida por poliesterificação entre um complexo de quelato de metal usando alfa-hidroxicarboxílico como ácido cítrico e polihidroxi álcoois como etilenoglicol⁴⁶. Através desse método é obtido uma

resina de poliéster com cadeias macromoleculares enroladas de forma aleatória nas quais os íons metálicos são uniformemente distribuídos. Com exceção dos cátions monovalentes, a maioria dos íons metálicos foram complexos quelatos estáveis com o ácido cítrico e a maioria desses complexos metal-ácido cítrico são solúveis em uma solução de água e etilenoglicol, garantindo assim uma mistura perfeita de íons metálicos em nível molecular. Quando o ácido cítrico é aquecido moderadamente ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) na presença de etilenoglicol ocorre a esterificação. O aquecimento prolongado dessa solução promove a poliesterificação que gera um precursor de resina polimérica transparente. Quando a resina é aquecida em altas temperaturas, acima de 300°C), ocorre a decomposição térmica do polímero⁴⁵. As reações que ocorrem durante a síntese podem ser observadas na Figura 6.

Figura 6 - Método de Pechini - Quelação do metal e formação da cadeia polimérica.

Fonte: Autoria própria

O método de Pechini possui várias vantagens em relações aos métodos tradicionais. Ele permite preparar composições complexas com alta homogeneidade e alta pureza através de uma mistura em nível molecular e o controle de sua estequiometria, possui baixa toxicidade e baixo custo. Além disso, é possível a produção de filmes finos, fibras e nanopartículas com temperatura de calcinação relativamente baixas⁴⁰⁻⁴⁵.

2.5. Sensores de Gás

Os sensores de gás desempenham um papel muito importante na detecção e monitoramento de gases altamente tóxicos e inflamáveis em processos industriais, no monitoramento da qualidade do ar do meio ambiente, em espaços públicos e domésticos,

instalações governamentais e militares e em plantas de processos químicos^{14,13,11}. Dada essa importância, sensores de gás de baixo custo, confiáveis, pequenos e com baixo consumo energético vem sendo cada vez mais procurados. A performance dos sensores de gás pode ser avaliada por diferentes parâmetros como sensibilidade, seletividade, limite de detecção, tempo de resposta e recuperação, reversibilidade, custo e estabilidade¹¹. A sensibilidade para um semicondutor do tipo n pode ser compreendida como a razão entre a resistência elétrica do dispositivo na ausência e na presença do gás de interesse, como descrito nas equações (3) e (4). é a:

$$\text{sensibilidade} = \frac{R_a}{R_g} \quad \text{para um gás redutor} \quad (3)$$

$$\text{sensibilidade} = \frac{R_g}{R_a} \quad \text{para um gás oxidante} \quad (4)$$

onde R_a é a resistência do sensor na ausência do poluente de interesse, geralmente na presença apenas de referência (tipicamente ar seco) e R_g é a resistência do sensor na presença de um gás poluente alvo. A sensibilidade percentual pode ser calculada como¹¹⁻⁴⁷:

$$\text{sensibilidade percentual} = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{sensibilidade percentual} = \frac{R_g - R_a}{R_g} \times 100 \quad (6)$$

A seletividade é a habilidade de um sensor em detectar um gás específico em uma mistura de gases. O tempo de resposta é definido como o período desde o momento em que a concentração de gás atinge um valor específico até aquele em que um sensor gera um sinal correspondente. Já o tempo de recuperação é o tempo necessário para que um sinal de sensor retorne ao seu valor de resistência anterior à exposição a uma concentração de um gás alvo. A estabilidade é a capacidade do sensor de produzir o mesmo sinal elétrico quando exposto a uma mesma concentração de gás mesmo após um número muito grande de ciclos de exposição¹¹.

Os sensores de gases podem ser classificados como sensores de combustão catalítica, eletroquímicos, condutores térmicos, absorção infravermelha e semicondutores de óxido metálico (SMO). A comparação de seus principais parâmetros está apresentada na **Tabela 1**¹¹.

Tabela 1 - Comparação dos principais parâmetros dos sensores de gás.

Parâmetros	Tipo de Sensores				
	SMO	Combustão catalítica	Eletroquímico	Condutores térmicos	Absorção infravermelha
Sensibilidade	E	B	B	P	E
Acurácia	B	B	B	B	E
Seletividade	R	P	B	P	E
Tempo de resposta	E	B	R	B	R
Estabilidade	B	B	P	B	B
Durabilidade	B	B	R	B	E
Manutenção	E	E	B	B	R
Custo	E	E	B	B	R
Adequação para instrumentos portáteis	E	B	R	B	P

E: excelente, B: bom, R: razoável, P: pobre.

Fonte: Adaptado de Ananya Dey (2018)¹¹.

2.5.1. Mecanismo do funcionamento de sensores de gás a base de óxidos metálicos semicondutores (SMO)

A resposta típica dos sensores de gás a base de óxidos metálicos semicondutores (SMO) é uma mudança na resistência elétrica/condutância quando o SMO é exposto a um gás alvo. Essa mudança nas propriedades elétricas do sensor ocorre devido a adsorção de moléculas de gás que está conectada com a quimissorção de oxigênio ⁴⁸. O mecanismo de detecção de gás depende de duas funções principais: recepção e transdução. A função do receptor é adsorver e dessorver espécies gasosas na superfície do material que inclui mudanças eletrônicas na superfície do óxido metálico⁴⁹. A quantidade de oxigênio adsorvido

nesse processo determina as propriedades de detecção dos sensores que são dependentes da área superficial específica do material. A área superficial específica pode ser modificada por mudanças no tamanho de partículas, dopagem, porosidade e morfologia⁵⁰. A função do transdutor é responsável pela conversão de um sinal causado pela interação química na superfície do óxido em sinal eletrônico. Essa função é baseada no mecanismo de transporte de portadores livres entre os cristais adjacentes. Essa função é dominada pela fronteira entre os grãos, aos quais um modelo de barreira dupla de Schottky pode ser aplicado. A resistência depende da altura da barreira e da concentração do gás-alvo^{11,49,50,51}. Assim, as interações gás/sólido estão envolvidas na função de receptor, enquanto a microestrutura do óxido metálico determina a transdução do estímulo químico em um sinal elétrico. De modo geral, essas duas funções não podem ser otimizadas de forma independentes⁵¹.

Para um SMO tipo n, Figura 7(a), quando ele é aquecido a temperaturas na faixa de 100 a 450°C, íons de oxigênio presentes no ar são adsorvidos na superfície do semicondutor na forma de íons (O_2^- , O^- e O^{2-}). O processo de adsorção ocorre mediante o consumo de elétrons da banda de condução, o que altera a densidade de portadores do semicondutor e, portanto, sua condutividade elétrica. Além do mais, a concentração desses íons na superfície do semicondutor pode ser compreendida como a formação de uma barreira Schottky que é caracterizada por uma “casca”, chamada de camada de depleção de elétrons (EDL). Nesse modelo, para que ocorra a condução, o diâmetro das partículas deve ser maior do que o dobro da espessura da camada de depleção e o elétron deve superar a barreira de Schottky no contato inter-partículas. Assim, a condução é explicada por uma conexão em série entre os núcleos do semicondutor e as camadas resistivas. Já nos sensores a base de semicondutores óxidos metálicos do tipo p, Figura 7(b) o oxigênio ionizado (O_2^- , O^- e O^{2-}) na superfície do sensor atrai a contra-carga da maioria dos portadores de carga (buracos) que formam uma estrutura de núcleos eletrônicos diferente (menos condutor) e casca (camada de acumulação de buracos semicondutores, HAL). Para que ocorra a condução, o diâmetro das partículas precisa ser maior do que o dobro do HAL. A condução é determinada pela competição paralela entre as duas contribuições, uma ao longo do HAL e outra ao longo do núcleo menos condutor¹².

Quando o SMO é exposto a um gás redutor, os elétrons são injetados do material pela reação entre o oxigênio e o analito, a concentração de elétrons no EDL aumenta no tipo n, enquanto a concentração de buracos no HAL diminui no tipo p levando as variações opostas. Os semicondutores do tipo n que possuem caminhos de condução em serie são mais

vantajosos do que os semicondutores do tipo p que possuem caminhos de condução paralelos, pois é possível obter uma maior resistência geral do sensor. Isso ocorre porque as cargas negativas adsorvidas (O^{2-} e O^-) na superfície de um material do tipo n aumenta a barreira de potencial a passagem de corrente enquanto essas cargas adsorvidas na superfície de um material do tipo p aumenta o caminho livre a passagem de corrente. Do ponto de vista do sinal elétrico gerado, o aumento da resistência elétrica experimentada por materiais tipo n tende a ser maior que a diminuição da resistência elétrica de materiais tipo p ¹².

Figura 7 - Mecanismo de funcionamento de sensores a base de semicondutores óxidos metálicos do (a) tipo n e (b) tipo p.

Fonte: Jeong et al. (2020)¹².

Dependendo da temperatura de operação do sensor, o oxigênio é adsorvido na superfície como íons de O_2^- abaixo de 150°C ou como íons de O^- entre 150 a 400°C . Acima de 500°C , ocorre a formação paralela de O^{2-} que é incorporado na rede acima de 600°C . As reações de adsorção estão descritas abaixo^{11,52}.

Considerando um óxido metálico tipo n como o ZnO, a adsorção de moléculas de oxigênio na superfície do semiconductor gera uma barreira de potencial. A interação entre as moléculas de oxigênio adsorvidas e o semiconductor forma espécies carregadas de oxigênio que consome elétrons da banda de condução (E_C) e acumula os elétrons na superfície como íons que produzem uma *band bending* que gera uma barreira potencial de superfície eV_{surface} de 0,5 a 1,0 eV. Como resultado, a presença de espécies carregadas muda o nível de Fermi (E_F) do semiconductor e uma camada de elétrons de depleção é formada, chamada de *space-charge layer* Λ_{air} , Figura 8(a). A altura (eV_{surface}) e a profundidade (Λ_{air}) da *band bending* são dependentes da carga superficial que é determinada pela quantidade e tipo de oxigênio adsorvido. Ao mesmo tempo, Λ_{air} é dependente do comprimento de Debye, L_D ^{11,52,53}.

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 n_d}} \quad (11)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, ϵ a constante dielétrica, ϵ_0 a permissividade no espaço livre, T a temperatura de operação, e a carga do elétron e n_D a concentração de portadores. Esse caso está descrito para uma situação ideal em que não envolve a umidade do ambiente. Para situações reais em condições ambiente, a umidade pode afetar a performance do sensor⁵³. A umidade atua como um gás oxidante. Quando o sensor é exposto a um gás oxidante na presença de umidade, os dois competem para oxidar a superfície do sensor e com isso, a umidade afeta negativamente o funcionamento do dispositivo. Quando o sensor é exposto a um gás redutor, não ocorre essa competição e a umidade pode auxiliar na redução da superfície do sensor⁵⁴.

Quando o sensor é exposto a um gás alvo, como o HCHO (formaldeído), o gás irá reagir com as espécies de oxigênios adsorvidas na superfície e liberará os elétrons consumidos de volta para o semiconductor. Isso resulta em um aumento na concentração dos portadores de carga. Como consequência disso, a espessura da camada de depleção é reduzida e resulta em uma diminuição da barreira potencial e da resistência do sensor, Figura 8(b)⁵².

Figura 8 - Mecanismos de reação de um semiconductor do tipo n (a) no ar e (b) exposto ao gás HCHO.

Fonte: Lin *et al.* (2019)⁵².

2.5.2. Fatores que influenciam as propriedades sensoras dos óxidos semicondutores

a) Tamanho de Partícula

Um dos fatores que mais influenciam nas propriedades de detecção dos sensores de SMO é o tamanho de partícula. A resposta dos sensores aumenta significativamente com a diminuição do tamanho de partícula¹¹. Com isso, espera-se que nanomateriais tenham uma maior sensibilidade, resposta e tempo de recuperação mais rápidos⁵³. Isso acontece porque materiais nanoestruturados possuem maior relação superfície/volume mais sítios propícios à adsorção de gases, conforme descrito no item 1.5.1. Esta energia pode ser usada para superar a energia de ativação para reações de superfícies⁵⁵.

O trabalho de Xu *et al.* (1991) mostrou o efeito do tamanho de grão na capacidade de detecção de CO e H₂ em sensores de SnO₂. Ele comparou amostras com tamanho de cristalito entre 4 a 27 nm e reportou que com a diminuição no tamanho de cristalito ocorre um aumento na sensibilidade para ambos os gases. A sensibilidade (R_a/R_g) em função do tamanho de cristalito quando exposta a 800 ppm de H₂ e 800 ppm de CO pode ser observado na Figura 9⁵⁶.

Figura 9 - Sensibilidade em função do tamanho de cristalito para uma amostra de SnO₂.

Fonte: Xu *et al.* (1991)⁵⁶.

Com base em seus resultados do estudo do efeito do tamanho de partícula na sensibilidade dos sensores a base de SnO₂, Xu *et al* (1991) propõem três modelos esquemáticos para descrever esses efeitos. Para partículas com D (tamanho de grão) $\gg 2L$ (onde L é a espessura da camada de depleção), a condutância é limitada pela barreira de Schottky na fronteira de grãos, o mecanismo é conhecido como controle de fronteira de grãos. Nesse caso, a sensibilidade é praticamente independente de D . Se $D = 2L$, a condutância é limitada pelo pescoço entre os grãos (controle de pescoço). Nesse caso, o caminho condutor nos pescoços entre os grãos é pequeno o suficiente para influenciar a condutividade total. Como os contatos dos grãos é muito menor do que o número de pescoços, os pescoços controlam a condutividade do material. E se $D < 2L$, a condutância é influenciada por cada grão e o transporte de elétrons é afetado pela carga na superfície das partículas (controle de grãos). Com isso, tamanho de grãos menores aumentam a sensibilidade, contudo grãos muito pequenos diminuem a estabilidade estrutural do sensor. Os modelos propostos podem ser observados na Figura 10.^{11,48,56}

Figura 10 - Três mecanismo de dependência do tamanho de grão nas propriedades de detecção de sensores de SMO.

Fonte: Adaptado de Ananya Dey (2018)¹¹.

Lu *et al.* (2000) reportou um estudo de SnO_2 para detecção simultânea de CO , H_2 e CH_4 . Segundo o autor, o uso de materiais nanométricos pode reduzir a temperatura de operação de 200-300°C para 100-150°C para sensores de gás $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_4H_{10} , C_3H_8 , H_2 entre outros. Essa redução da temperatura de operação vem da abundância de espécies reversíveis adsorvidas em temperaturas mais baixas e seus efeitos na superfície do SnO_2 . Sensores a base de SnO_2 com diferentes tamanhos de partículas (2, 5, 8, 10, 20, 50, 120 e 300 nm) foram expostos a 500 ppm de CO e podemos observar na Figura 11 que quanto menor o tamanho de partícula mais sensibilidade o sensor exibe. Para partículas com mais de 50 nm não houve uma mudança significativa na sensibilidade. Testes realizados em baixas temperaturas (20 – 150°C) mostraram que os sensores a base de SnO_2 com tamanho de partícula de 8-10 nm apresentaram um tempo de resposta e recuperação mais rápido. Contudo, testes de estabilidade mostraram que os sensores com tamanho de partícula menor do que 20 nm apresentaram desvios de resistências, principalmente as amostras com menores tamanhos de partícula⁵⁷.

Figura 11 - Efeito do tamanho de partícula na sensibilidade de sensores de CO.

Fonte: Lu *et al.* (2000)⁵⁷.

Tamaki *et al.* (1994) estudou a influência do tamanho de partícula de WO_3 para sensores de NO e NO_2 . Sensores expostos a 10 ppm de NO_2 com tamanho de partículas (D) maior do que 33 nm não apresentaram dependência de D na sensibilidade. Contudo, houve um aumento significativo na sensibilidade quando D foi diminuído de 33 para 25 nm. Para D menores de 25 nm houve uma diminuição na sensibilidade. Para 200 ppm de NO diluído em ar, os sensores de $D < 29$ nm apresentaram uma maior sensibilidade, contudo suas amostras apresentaram alto grau de instabilidade. Foi demonstrado que o NO é oxidado cataliticamente a NO_2 antes de ser detectado pelos sensores. Com isso, concluiu-se que variações nas propriedades catalíticas da superfície são responsáveis pela baixa reprodutibilidade dos dados de sensibilidade de NO. O mesmo modelo do efeito do tamanho de partícula proposto para SnO_2 pode ser empregado para sensores a base de WO_3 ⁵⁸. A Figura 12 apresenta o efeito do tamanho de partícula de sensores de WO_3 na presença de NO_2 e NO.

Figura 12 - Efeito do tamanho de partículas de sensores de WO_3 quando expostos a (a) NO_2 e (b) NO .

Fonte: Adaptado de Tamaki *et al.* (1994)⁵⁸.

a) Adição de um Dopante

Um outro fator que tem grande influência nas propriedades é a dopagem. A adição de dopantes pode melhorar a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e recuperação, estabilidade e reduzir a temperatura de operação dos sensores ^{11,53}. Além disso, a dopagem também pode reduzir ou eliminar propriedades indesejáveis do material. A modificação da superfície por metais nobres promove o aumento da sensibilidade e a diminuição dos tempos de resposta e recuperação. A adição de metais de transições em óxidos metálicos melhora a reatividade catalítica e a modifica a morfologia do material ¹¹.

A influência dos dopantes pode ser explicada por dois mecanismos diferentes, a sensibilização eletrônica e a sensibilização química. Na sensibilização eletrônica, o dopante no estado oxidado atua como aceitador de elétrons do semicondutor principal. Isso faz com que o dopante induza uma camada de depleção-elétron perto da interface. Quando o sensor é exposto a um gás redutor, o dopante é reduzido e libera os elétrons de volta para o semicondutor. Um exemplo desse tipo de dopagem foi observado em AgO/Ag , PdO/Pd , CuO/Cu . A Figura 13(a) apresenta o mecanismo da sensibilização eletrônica. A sensibilização química resulta de uma reação catalítica de superfície. Nesse mecanismo, as moléculas de um gás redutor são ativadas primeiro pela superfície do dopante, formando as espécies de superfície ativa, e então, reagem por meio de um processo de transbordamento (*spillover process*) com as moléculas de oxigênio carregadas que estão adsorvidas no SMO. Essa reação

libera os elétrons localizados de volta ao bulk. Com o revestimento da superfície com oxigênio, o eV_{surface} diminui e com isso, a condutância muda enquanto o *bulk* permanece inalterado. Esse mecanismo está apresentado na Figura 13(b) ^{48,53}.

Figura 13 - Mecanismo de dopagem. (a) sensibilização eletrônica e (b) sensibilização química.

Fonte: Franke *et al.* (2006) ⁵³.

Quando o dopante é adicionado durante a síntese do SMO, a morfologia, as propriedades eletrônicas e catalíticas serão afetadas. A Figura 14 (a) apresenta os principais parâmetros que podem ser afetados pela adição de dopantes durante a síntese do SMO. Quando o dopante é adicionado em um material já pré-formado, diferentes métodos de dispersão e segregação podem ocorrer dependendo da solubilidade, Figura 14 (b) ⁵³.

Figura 14 - (a) Parâmetros que podem ser afetados pela adição de dopantes, (b) concentração de dopante.

b) Espessura e porosidade dos filmes

Uma metodologia promissora para melhorar a performance dos sensores é a sintetização de materiais porosos. A performance dos sensores depende do equilíbrio entre a taxa de difusão do gás alvo e sua reação de superfície. Uma vez que a taxa de difusão do analito e do oxigênio no sensor tem uma dependência do tamanho médio dos poros e da temperatura de operação, a sensibilidade máxima ocorrerá se todos os caminhos de percolação contribuírem, ou seja, se todos os sítios ativos estiverem acessíveis as moléculas do analito. Assim, filmes com espessura menores e com maior porosidade contribuem para aumentar a sensibilidade do sensor e obter um tempo de resposta mais rápido ⁵³.

Vuong *et al.* (2004) avaliou a resposta de nanopartículas de SnO₂ ao gás H₂. As nanopartículas de SnO₂ foram sintetizadas com tamanho de partícula na faixa de 6-16 nm por tratamento hidrotérmico. A magnitude da resposta do sensor mostrou um aumento conforme o tamanho das partículas aumentava para espessuras de filmes iguais, sugerindo assim a contribuição de um aumento no tamanho dos mesoporos. Quando a espessura dos filmes foi variada com o tamanho de partículas mantidas fixas, a resposta aumentava com a diminuição da espessura do filme ⁵⁹.

Liu *et al.* (2009) reportou que sensores de SnO₂ com tamanho de partículas de ~50 nm produzidas pelo método de combustão em gel apresentou maior resposta e tempo de resposta mais rápido do que o sensor de SnO₂ (~13 nm) obtido por rota hidrotérmica. Isso foi atribuído a microestrutura mais porosa do SnO₂ sintetizado pelo método de combustão em gel quando comparado ao obtido por rota hidrotérmica que possui menores tamanho de partículas, mas tendem a se aglomerar⁶⁰. A resposta dos dois sensores pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 - Resposta dos sensores de SnO₂ obtidos por (a) combustão em gel e (b) síntese hidrotérmica.

Fonte: Liu *et al.* (2009)⁶⁰.

c) Umidade

A umidade do ambiente tem grande influência no desempenho dos sensores a base de SMO. Em temperaturas entre 100 a 500°C, a interação do semicondutor com vapor de água conduz a adsorção de moléculas de água e grupos OH na superfície do sensor. Os grupos OH surgem devido a uma reação ácido/base com o OH compartilhando seu par eletrônico com os sítios de ácidos de Lewis (Sn), com o oxigênio da rede (base de Lewis) ou com os oxigênios adsorvidos⁶¹. A Figura 16 mostra as espécies de água formada em diferentes temperaturas na superfície do semicondutor SnO₂.

Figura 16 - Espécies de água formada em diferentes temperaturas na superfície do SnO₂.

Fonte: (BARSAN; WEIMAR, 2021)⁶¹.

A influência da umidade pode ser explicada por três mecanismos diferentes estudados para um sensor a base de SnO₂⁴⁸.

- 1) O primeiro mecanismo atribui o papel de doador de elétrons ao grupo OH que inclui o oxigênio da rede. O $(Sn_{Sn}^{\delta+} - OH^{\delta-})$ na equação representa um grupo OH isolado, enquanto o $(OH)_o^+$ representa o "rooted". O doador é ionizado pela injeção de um elétron da banda de condução do SMO^{48,62}.

- 2) No segundo mecanismo, ocorre a ligação do grupo OH ao átomo de Sn da rede. Com isso, uma vacância de oxigênio é criada injetando dois elétrons^{48,62}.

- 3) O terceiro mecanismo, um mecanismo indireto, sugere que os grupos H ou OH pode reagir com o grupo básico ou ácido. Essas reações alteram a afinidade do elétron. Além disso, pode ocorrer o deslocamento do oxigênio adsorvido pela adsorção de água ^{48,62}. Estudos da influência da umidade em sensores a base de SnO₂ afirmam que o terceiro mecanismo é o menos provável de acontecer ⁴⁸.

Para os três mecanismos propostos, o estado da superfície do sensor desempenha um papel importante, pois defeitos superficiais irão aumentar a adsorção dissociativa. Os dopantes também podem influenciar nesses mecanismos⁶².

Segundo Bârsan e Weimar (2003), o efeito da adsorção de água pode ser quantificado pela concentração dos portadores de carga, contudo, não é um método fácil. No primeiro mecanismo, o efeito da água é percebido como um efeito de fundo aumentado de portadores de carga livre na adsorção de oxigênio. No segundo mecanismo, a influência pode ser percebida como uma injeção de elétrons combinada com o aparecimento de novos locais para quimissorção de oxigênio. Essa abordagem é válida se as vacâncias de oxigênio forem consideradas como bons candidatos para adsorção de oxigênio. Se houver a interação com estados aceitadores de superfície que não estão relacionados a adsorção de oxigênio, o mesmo processo do primeiro mecanismo pode ser utilizado. Se houver uma interação com adsorbatos de oxigênio, considera-se que a dissociação dos íons de oxigênio é aumentada e as implicações isso precisam ser analisadas ⁶².

Zhang *et al.* (2008) estudou o efeito da interferência da umidade em um sensor de Sm₂O₃ dopado com SnO₂ para medidas de gás C₂H₂. Na presença de umidade a resistência do sensor diminui em ambientes de ar puro e C₂H₂ e isso afeta as propriedades sensoras. Quando exposta a uma mistura de C₂H₂ e umidade, os tempos de resposta e recuperação aumentaram continuamente com o aumento da umidade. Além disso, a resposta do sensor diminui com o aumento da umidade em uma faixa de concentração de 500 a 4000 ppm de C₂H₂. Para um sensor trabalhando em ar puro, a saturação ocorreu em 4000 ppm de C₂H₂ enquanto para um ambiente com 11% de umidade, a saturação ocorreu em 3000 ppm. A diminuição da resposta do sensor na presença de umidade foi explicada por alguns fatores como: (1) a reação entre o oxigênio da superfície e as moléculas de água conduz a uma diminuição da resistência da linha de base do sensor e com isso, resulta numa diminuição da sensibilidade; (2) com a adsorção de moléculas de água menos espécies de oxigênio serão adsorvidas na superfície do SMO devido a diminuição da área de superfície; (3) as moléculas de água também atuam como uma barreira contra a adsorção do analito. A migração superficial do analito na

superfície do SMO é dificultada e isso acarreta a diminuição da sensibilidade e um aumento no tempo de resposta e recuperação. A Figura 17 apresenta um modelo esquemático de um sensor de SnO_2 dopado com Sm_2O_3 para detecção de C_2H_2 ^{63,64}.

Figura 17 - Modelo esquemático de um sensor de SnO_2 dopado com Sm_2O_3 exposto (a) C_2H_2 e (b) C_2H_2 + umidade.

Fonte: Zhang *et al.* (2008)⁶⁴.

Staerz *et al.* (2016) estudou o efeito oxidante da umidade em sensores de WO_3 para o gás redutor CO e gás oxidante NO_2 . Quando o sensor de WO_3 foi exposto a um ambiente com umidade, a resistência da amostra aumentou para CO e diminuiu para NO_2 . Além disso, a resposta ao gás CO também aumentou com a umidade enquanto para o gás NO_2 diminuiu. Isso mostra que diferente do que ocorre com sensores a base de SnO_2 , o gás redutor CO não compete com a água na superfície do WO_3 . A umidade parece estar promovendo a interação do CO com a superfície do sensor. Para o gás NO_2 , ambos oxidam a superfície do WO_3 e com isso, eles competem pelos sítios ativos.⁵⁴

2.5.3. Sensores de gás a base de ZnO

Nas últimas décadas, os semicondutores de óxidos metálicos vêm atraindo grande atenção devido a suas propriedades físicas e químicas específicas que o tornam um material promissor para aplicações em monitoramento ambiental, como sensores de gases tóxicos, e

catalises. Entre os semicondutores de óxido metálicos, o ZnO é um dos mais estudados para aplicação em sensores de gás por causa de sua grande estabilidade térmica e química⁶⁵.

Guo *et al.* (2012) comparou as propriedades sensoras de sensores de ZnO com diferentes morfologias. Sensores de ZnO com morfologia de nanopartículas, nanofolhas e nanoflores foram expostas ao gás etanol em temperaturas de 200°C a 500°C. As temperaturas de operação ótimas para cada morfologia foi de 400°C, 350°C e 350°C para nanopartículas, nanofolhas e nanoflores de ZnO, respectivamente. Quando expostas a 50 ppm de gás etanol a 350°C, o sensor de nanoflores de ZnO apresentou o tempo de resposta e recuperação mais rápido. Isso sugere que as moléculas de gás adsorvidos podem ser dessorvidas da superfície das nanoflores mais facilmente. A resposta para os três sensores pode ser observada na Figura 18(a). A seletividade do sensor de nanoflores de ZnO também foi testada para cinco espécies típicas de gases de compostos orgânicos voláteis, envolvendo C₂H₅OH, CH₄, (CH₃)₂CO, NH₃ e HCHO. O resultado mostra o sensor possui mais sensibilidade ao etanol, seguido pelo (CH₃)₂CO e CH₄, mas é quase insensível ao HCHO e ao NH₃. A seletividade do sensor de nanoflores de ZnO está apresentada na Figura 18(b)⁶⁶.

Figura 18 - (a) resposta ao gás etanol a 350°C de sensores a base de ZnO com diferentes morfologias e (b) seletividade a 350°C do sensor a base de nanoflores de ZnO.

Fonte: Adaptado de Guo *et al.* (2012)⁶⁶.

Galstyan *et al.* (2015) estudou a resposta de nanopartículas de ZnO quando exposta ao gás H₂. A temperatura de operação ótima para esse sensor foi de 400°C. Quando exposta a diferentes concentrações de H₂ a resposta do sensor foi proporcional a concentração do gás e não apresentou nenhum fenômeno de saturação significativo, Figura 19(a). A seletividade do sensor em função da temperatura para NO₂, H₂ e CH₄ também foi analisada, Figura 19(b). Para o CH₄, o sensor apresenta um aumento na sensibilidade com o aumento da temperatura,

enquanto para o NO_2 a sensibilidade diminui com o aumento da temperatura de operação. Para o H_2 , a melhor resposta ocorre em 400°C ⁶⁵.

Figura 19 - (a) sensibilidade do sensor de ZnO quando exposto a H_2 e (b) seletividade do sensor de ZnO em função da temperatura para diferentes gases.

Fonte: Adaptado de Galstyan *et al.* (2015) ⁶⁵.

O trabalho de Catto *et al.* (2015) reportou um estudo de sensores de base de nanobastões de ZnO para detecção de ozônio (O_3). A temperatura de operação ótima para esse sensor foi de 250°C . O sensor apresentou uma rápida resposta (14 s) e recuperação (60 s). Além disso, apresentou uma reversibilidade total e não atingiu a saturação, mesmo para tempos de exposição maiores ⁶⁷.

Um sensor produzido com nanobastões de ZnO para detecção de H_2S apresentou uma resposta muito maior em 26°C do que em 250°C quando exposto a 1 ppm. No entanto, os tempos de resposta (320 s) e recuperação (3592 s) são muito longos ^{68,69}. Outro estudo utilizando um sensor a base de filme fino de ZnO nanoestruturado para detecção de NH_3 . O sensor exibiu alta resposta a concentrações de 25 ppm de NH_3 em temperatura ambiente. Além disso, o sensor apresentou rápidos tempo de resposta (20 s) e recuperação (25 s). Contudo, o sensor saturou-se acima de 25 ppm ^{68,70}.

Como citado acima, vários estudos reportam as propriedades sensoras do ZnO em temperatura ambiente. No entanto, o desempenho desses sensores é limitado, pois apresentam tempo de resposta e recuperação longos, baixa seletividade e algumas vezes os processos de adsorção de gás nessa faixa de temperatura são irreversíveis. O desempenho dos sensores de gás a base de SMO podem ser melhorados modificando o SMO com nanopartículas de metais nobres, íons metálicos, compósitos com outros SMO e nanomateriais de carbono⁶⁸.

2.5.4. Sensores a base de materiais de grafeno

Como mencionado anteriormente, o grafeno possui excelentes propriedades térmicas, eletrônicas e ópticas o que o tornam um material promissor para diversas aplicações, entre elas, sensores de gás. Vários estudos vêm sendo reportado da utilização de grafeno e materiais a base de grafeno no desenvolvimento de sensores de gás. Nesses estudos, vários métodos de sínteses têm sido empregados.

O método de clivagem micromecânica não pode ser utilizado para obter grafeno em larga escala, mas é capaz de fornecer grafeno de alta qualidade. Um sensor de grafeno produzido por clivagem micromecânica mostrou-se sensível ao dióxido de carbono (CO₂) com alta sensibilidade, rápido tempo de resposta (10 s) e recuperação (10 s) e baixo consumo de energia para medidas em temperatura e condições ambiente ^{71,72}. Hwang *et al.* (2012) também utilizou o método de clivagem micromecânica para obter grafeno que foi transferido para diversos substratos. Medidas de NH₃ e NO₂ em temperatura ambiente foram realizadas e verificou-se que o desempenho do sensor estava fortemente relacionado com fatores como a geometria da camada de grafeno, a espessura do filme e processos de tratamento térmico. Também foi observado um aumento na sensibilidade e uma diminuição no tempo de recuperação conforme a temperatura foi aumentando até 550°C ⁷³.

O método de exfoliação mecânica, principalmente o método de Hummers, é um método muito empregado para a produção de grafeno em larga escala. O material obtido da síntese possui vários grupos funcionais oxigenados e é chamado de óxido de grafeno (GO). Esse material é então reduzido, através de várias rotas, para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO) que possui estrutura e propriedades próximas ao do grafeno pristino ⁷¹. Wang *et al.* (2012) reportou um estudo de sensor de gás a base de filmes finos de rGO que foi sensível a H₂. Os filmes de GO foram tratados termicamente a 70°C em ar (rGO070a), 200°C

(rGO200v) e 500°C (rGO500v) em vácuo por 30 min para obtenção do rGO. Quando os filmes foram expostos ao gás H_2 , o filme rGO020a apresentou um comportamento do tipo n, o filme rGO200v um comportamento ambipolar e o filme rGO500v, um comportamento do tipo p. Isso indica que o grau de redução afeta a densidade de estados e o tamanho do bandgap. Os sensores com filmes de rGO tratados a 500°C em vácuo apresentaram sensibilidade de aproximadamente 4,5%, Figura 20(a), tempo de resposta de 20 s e tempo de recuperação 10 s quando exposto a 160 ppm de H_2 em temperatura ambiente, Figura 20(b) ⁷⁴.

Figura 20 - (a) Sensibilidade dos filmes de rGO em diferentes temperaturas e (b) tempo de resposta e recuperação dos filmes de rGO em temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado Wang *et al.* (2012)⁷⁴.

Um sensor a base de rGO obtido por redução térmica em atmosfera de Ar foi capaz de detectar gases como NO_2 e NH_3 em temperatura ambiente. Sensores de rGO poroso sintetizado por rota hidrotermal a 150°C apresenta um limite de detecção de 60 ppb para NO_2 . A presença de poros na superfície do material aumenta a área superficial e combinada com os grupos funcionais oxigenados, aumenta os sítios de adsorção para moléculas de NO_2 conduzindo a uma alta resposta⁸.

Em comparação com as outras rotas de síntese de matérias a base de grafeno, o método de redução do óxido de grafeno vem levando vantagem devido a presença de grupos hidroxilas residuais na superfície do material e na restauração parcial da condutividade do grafeno. O mecanismo de detecção de gás dos sensores a base de rGO é baseado na capacidade dos grupos funcionais oxigenados e dos defeitos na superfície das lamelas em ativar sítios para adsorção do gás alvo. A presença dos grupos funcionais e defeitos aumentam a resposta do sensor, contudo, diminui o tempo de recuperação com o aumento dos domínios

sp². Assim, o tempo de resposta e recuperação dos sensores de rGO são dependentes do grau de redução ⁸.

2.5.5. Sensores a base de nanocompósitos de rGO/ZnO

Estudos tem reportado que sensores a base de rGO puro apresentam baixa sensibilidade por causa que a adsorção das moléculas dos gases é feita via interação de Van der Waals, o que resulta em um longo tempo de resposta e recuperação. Vários esforços vêm sendo empregado para otimizar as propriedades sensoras do rGO como a funcionalização da superfície com diferentes grupos funcionais oxigenados ou a decoração da superfície com semicondutores de óxidos metálicos ¹⁵. Como a detecção de gases é um fenômeno de superfície, a decoração da superfície do rGO com nanoestruturas de óxidos metálicos irão afetar a performance do dispositivo. Diversos estudos de nanomateriais híbridos de grafeno com nanoestruturas de óxidos metálicos vem sendo reportados. Esses estudos indicam que o diâmetro, a concentração, a distribuição das nanoestruturas e a temperatura são parâmetros com grande influência na performance dos sensores⁹. A formação de nanoestruturas híbridas de rGO com semicondutores óxidos metálicos têm atraído grandes estudos por causa de suas interações sinérgicas. Nanoestruturas híbridas de rGO/ZnO vem exibindo características notáveis, pois ZnO é um bom doador de elétrons (semicondutor tipo n) e rGO é um excelente aceitador de elétrons (semicondutor tipo p)¹⁵.

Galstyan *et al.* (2016) realizou um estudo da sensibilidade do nanocompósito rGO/ZnO quando exposto a diferentes gases. Os sensores de ZnO e rGO foram estudados para os gases NO₂, CH₄ e H₂ em temperaturas de 200°C e 250°C. O sensor de rGO/ZnO apresenta maior resposta ao NO₂ e menor resposta ao CH₂ quando comparado ao ZnO em ambas as temperaturas. A resposta para ambas as amostras é maior na temperatura de operação de 250°C e para o gás NO₂. A presença de rGO resultou em uma melhora de quase 40% na resposta do sensor ao gás NO₂. Para o gás H₂, o efeito de rGO no sensor exibe uma forte dependência da temperatura de operação. A resposta do rGO/ZnO é menor a 200 ° C e maior a 250 ° C em comparação com a do sensor de ZnO. A resposta de ambos os sensores aos gases NO₂, CH₄ e H₂ nas temperaturas de 200°C e 250°C podem ser observadas na Figura 21¹⁴.

Figura 21 - Resposta dos sensores de ZnO e rGO/ZnO para diferentes gases em (a) 200°C e (b) 250°C.

Fonte: Adaptado Galstyan *et al.* (2016)¹⁴.

Zhou *et al.* (2017) estudou o desempenho estrutural e de detecção de moléculas de vapor orgânico de filmes de rGO e rGO/ZnO e obteve resultados mostrando que os filmes finos bicamadas de rGO/ZnO tiveram resposta de detecção 30% maiores ao vapor de clorofórmio em comparação com os filmes de rGO a temperatura ambiente. Os autores acreditam que isso está relacionado ao espaçamento interfacial aprimorado entre as camadas de rGO e ZnO com superfícies rugosas. Desse modo, as moléculas de gás podem difundir mais facilmente na matriz interna e mais locais de adsorção foram criados. A resposta do sensor de rGO e rGO/ZnO ao gás clorofórmio estão apresentadas na Figura 22⁷⁵.

Jaychandiran *et al.* (2018) estudou nanocompósitos de rGO/ZnO e modificações em suas superfícies para detecção de ozônio e reportou que os filmes de rGO/ZnO apresentaram boa sensibilidade a vários níveis de ozônio e concluiu que esse material pode ser usado eficientemente para detecção em tempo real de gás ozônio¹³.

Figura 22 - Resposta ao cloroformio em temperatura ambiente dos sensores (a) rGO, (b) rGO/ZnO, (c) rGO/ZnO em diferentes proporções e (d) comparação entre todas as respostas.

Fonte: Zhou *et al.* (2017)⁷⁵.

2.6. Gás ozônio (O_3)

Dentre os gases citados nos tópicos anteriores, o ozônio é considerado um dos poluentes mais nocivos à saúde humana. Este gás é gerado na troposfera a partir da presença de voláteis nitrogenados como NO_x na presença de radiação ultravioleta. Além do mais, devido à sua forte capacidade oxidativa, o ozônio é amplamente utilizado como desinfetante, em aplicações biomédicas e agropecuárias. O nível de dosagem de ozônio recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e Organização Mundial da Saúde (OMS) como padrões para o seguro exposição do ozônio aos seres humanos é de 0,06 ppm pela duração de 8 h¹³. Dessa forma, equipamentos modernos capazes de detectar e quantificar os níveis de ozônio no ambiente devem ser rápidos, portáteis e ultrasensíveis. A tecnologia mais utilizada para este fim é baseada na alta capacidade de absorção de radiação UV do ozônio e, apesar da grande seletividade e sensibilidade desses equipamentos, esses não são portáteis e

são extremamente caros^{13,76,77}. Nesse contexto, sensores a base de SMOx ou de nanocompósitos a base de grafeno tem potencial para a nova geração de sensores de ozônio. Alguns óxidos metálicos são muito conhecidos pela sua alta sensibilidade à O₃, por exemplo, WO₃, SnO₂ e ZnO⁷⁷.

3. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo da redução do óxido de grafeno via laser de Nd: YAG, o processamento de nanocompósitos óxido de grafeno reduzido e óxido de zinco por diferentes metodologias e estudo das propriedades do rGO e rGO-ZnO como sensor do gás ozônio. Os objetivos específicos são:

- Produção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado;
- Produção de nanopartículas de ZnO pelo método dos precursores poliméricos;
- Redução do óxido de grafeno na forma de filmes depositados sobre substratos de Si;
- Produção de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxido de zinco;
- Caracterização estrutural e morfológica dos filmes de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido por laser com comprimentos de onda no ultravioleta e infravermelho e filmes dos nanocompósitos.
- Estudo das propriedades sensoras do rGO e rGO-ZnO em relação ao gás O_3

4. Metodologia de síntese e caracterização das amostras

4.1. Síntese

4.1.1. Síntese de Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo Método de Hummers modificado baseado na metodologia de Marcano *et al.* (2010)²⁴. Grafite em pó (1,50 g) foi misturado com 35 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e 0,75 g de nitrato de sódio (NaNO_3) por 2 horas em banho de gelo sob agitação magnética, mantendo a temperatura sempre abaixo de 20°C para controlar a reação exotérmica. Em seguida, 3 alíquotas (1,50 g cada) de permanganato de potássio (KMnO_4) foram adicionadas na mistura que foi então aquecida até 35°C em banho. Esperou-se 30 min e 69 ml de água milli-Q foi adicionada lentamente na mistura com auxílio de uma bureta. A mistura foi aquecida até 95°C e após 10 min, foram adicionados 210 ml de água milli-Q e 5 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A mistura foi mantida sob agitação magnética durante toda a síntese. O procedimento descrito está representado na Figura 23.

Figura 23 - Representação esquemática do Método de Hummers modificado.

Fonte: Autoria própria.

Após a síntese, a mistura foi purificada utilizando água milli-Q e ácido clorídrico (HCl). A mistura foi transferida para tubos Falcon e centrifugada por 10 min a 6000 rpm. O sobrenadante foi retirado e adicionado ácido clorídrico nos tubos e centrifugado por 10 min a 6000 rpm. O sobrenadante foi retirado e adicionado água milli-Q e centrifugado novamente por 10 min a 6000 rpm. Este processo com água milli-Q foi repetido 3 vezes. O sólido final foi congelado com nitrogênio líquido e liofilizado por 2 dias. O resultado foi um pó de óxido de grafite. O processo de purificação está representado na Figura 24.

Figura 24 - Representação esquemática do processo de purificação da síntese de GO.

Fonte: Autoria própria.

Uma solução de óxido de grafeno com concentração de 1 mg/ml foi produzida dispersando óxido de grafite em água milli-Q e sonicando por 15 min em um ultrassom de banho.

4.1.2. Síntese de Nanopartículas de ZnO

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos – Pechini⁴⁶. Nesse método utilizamos uma proporção de 3:1 em mol de ácido cítrico: metal e uma proporção de 40:60 em massa de ácido cítrico: etilenoglicol. O metal precursor dessa síntese foi o nitrato de zinco. Para prepararmos 10 g de nanopartículas de ZnO foi utilizado aproximadamente 36,6 g de nitrato de zinco, 70,8 gramas de ácido cítrico e 96 ml de etilenoglicol. O ácido cítrico foi disperso em 150 ml de água milli-Q sob agitação e quando a solução ficou límpida, foi adicionado o nitrato de zinco e começamos a aquecer a solução. Quando a temperatura estava em 80°C, foi-se adicionado o etilenoglicol e a solução foi aquecida a 120°C por 1h. A solução final foi transferida para um recipiente de vidro e levado ao forno do “puff” por 2h a 300°C com taxa de 10°C/min. Foi-se obtido dessa etapa um pó marrom que foi macerado e levado ao forno por 2h a 500°C com taxa de 10°C/min. A amostra de ZnO obtida após o tratamento térmico, na cor branca, foi macerada para obter um material mais homogêneo.

4.2. Produção de filmes de GO e rGO

4.2.1. Filmes de GO

Os filmes de GO foram preparados sobre substratos de silício (Si). Foram depositadas 4 camadas de 20 μL cada da solução de GO (1 mg/ml) em um substrato de Si com auxílio de uma micropipeta sob aquecimento de 50°C. A Figura 25 apresenta o procedimento descrito acima.

Figura 25 - Produção de filmes de GO.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2. Filmes de rGO

Os filmes de GO foram reduzidos de duas maneiras. Na primeira metodologia, os filmes de GO foram irradiados com um feixe de luz do quarto harmônico (266 nm) gerado a partir de um sistema de laser nanosegundo de Nd:YAG pulsado cuja radiação fundamental é de 1064 nm. Esses filmes de rGO foram denominados de rGO_266. A segunda metodologia empregada foi irradiar os filmes inicialmente irradiados com o feixe de luz de 266 nm com o primeiro harmônico (1064 nm) do mesmo sistema de laser, esses filmes foram denominados de rGO_266/1064. O sistema de laser empregado na fotoredução descrita acima consiste em

um laser de Nd:YAG pulsado com radiação fundamental de 1064 nm, espelhos e uma mesa xy montada pelos próprios membros deste trabalho. O laser possui um tamanho de feixe de 5 mm. Um esquema do aparato experimental pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 - Esquema da redução a laser.

Fonte: Autoria própria.

4.3. Processamento de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e óxido de zinco

4.3.1. Metodologia 1 – rGO/ZnO

Na primeira metodologia, os filmes de rGO foram reduzidos, conforme descrito no tópico 3.2.2, utilizando o laser no comprimento de onda de 266 nm. Após a redução, uma solução de ZnO em acetona (1,5 mg/ml) foi depositada sobre o filme de rGO. O número de camadas depositadas foi variado, sendo cada camada de 20 μ L. Em seguida, os filmes foram tratados termicamente a 400°C por 1h com taxa de 10°C/min. Essa metodologia foi realizada em substratos de Si e em substrato de Si com um circuito aberto interdigitado de platina (eletrodo) para realizar medidas de detecção de gás.

4.3.2. Metodologia 2 – r(GO/ZnO)

Na segunda metodologia, a solução de ZnO (1,5 mg/ml) foi depositada sob o filme de GO e em seguida, o filme de GO/ZnO foi submetido ao processo de redução a laser, descrito no item 3.2.2. O filme foi reduzido com laser no comprimento de onda de 266 nm. O número de camadas de ZnO depositadas foram variadas. Essa metodologia foi realizada em substratos de Si e em eletrodos.

4.3.3. Metodologia 3 – (rGO)_s/ZnO

Na terceira metodologia, o rGO utilizado foi comprado da empresa Sigma-Aldrich em uma solução de 10 mg/ml. O método de redução empregado pela Sigma foi redução química. Para a produção de uma solução de (rGO)_s/ZnO, uma solução de rGO com concentração de 2 mg/ml foi preparada diluindo o rGO em água milli-Q. A solução de ZnO com concentração de 20 mg/ml foi preparada dispersando o pó de ZnO em água milli-Q. Ambas as soluções foram sonicadas em ultrassom de banho por 30 minutos. A solução de (rGO)_s/ZnO foi preparada adicionado 200 µL de água milliQ, 100 µL de (rGO)_s e 700 µL de ZnO. Em seguida, essa solução foi depositada via *drop-casting* em substratos de Si e em eletrodos. A Figura 27 mostra um esquema das três metodologias utilizadas para a produção dos nanocompósitos.

Figura 27 - Esquema experimental das três metodologias utilizadas na produção de nanocompósitos.

Metodologia 1 – Redução do filme de GO seguida pela deposição por *drop-casting* de uma dispersão de ZnO.

Metodologia 2 – Deposição de GO e deposição de ZnO por *drop-casting* sobre o filme de GO, seguida pela redução

Metodologia 3 – Mistura da suspensão de (rGO)_s com a suspensão de ZnO e deposição por *drop-casting*.

Fonte: Autoria própria.

4.4. Medidas de gás

O aparato experimental utilizado para as medidas de detecção de gás foi construído pelo grupo NaCa. A sensibilidade dos sensores de rGO puro e dos nanocompósitos foram avaliadas em relação ao gás ozônio em diferentes concentrações (250 a 850 ppb) e diferentes temperaturas de operação (50 a 150°C). A obtenção da linha de base foi realizada com ar sintético (gás de referência constituído de 20% oxigênio e 80% nitrogênio) em um fluxo constante de 100 ml.min⁻¹. Para realizar medidas em diferentes temperaturas de operação, os sensores foram aquecidos por uma chapa aquecedora dentro do sistema de detecção de gás e uma tensão de 1 V foi aplicada nos eletrodos usando duas agulhas de tungstênio revestido a ouro enquanto a resistência elétrica do filme foi medida usando um eletrômetro Keithley. O

ozônio utilizado foi produzido com uma lâmpada UV de raios-X, localizada ao longo do trajeto do gás de referência no interior de uma câmara fechada. A concentração de O₃ foi monitorada por um sensor comercial ATI F123513-00-1388. Em todas as medidas os sensores foram expostos ao gás ozônio por 5 minutos e com intervalo de 15 minutos entre as exposições para a recuperação do sensor.

4.5. Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho

A caracterização estrutural do GO, rGO e do ZnO foi realizada por difração de raios-X (DRX) através de um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador LiF (100) na configuração convencional θ -2 θ . A caracterização morfológica dos filmes de GO, rGO e rGO/ZnO foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss DSM 960 realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar).

Para estudar o efeito da fotoredução a laser nos filmes de rGO, as técnicas de espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram empregadas. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Witec (Ulm, Alemanha) equipado com um estágio altamente linear e lente objetiva da Nikon (100xNA = 0,9). Os sinais Raman foram excitados com um laser Nd: YAG (532 nm; 10 mW). Os dados foram ajustados usando o software PeakFit. Medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro Scientia Omicron ESCA+ com radiação Al-K α monocromatizada de 1486,7 eV, potência incidente de 280 W e um neutralizador de cargas. Os dados foram ajustados usando o software CasaXPS e calibrando pela energia do carbono adventício (284,8 eV). As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas usando um equipamento Multimode 8 no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas - SP.

4.6. Preparação das amostras para caracterização

4.6.1. Amostras para AFM

Uma suspensão de GO de 0,01 mg/ml foi preparada a partir da dispersão de 10 μ L de uma suspensão de 1 mg/ml de GO em 1 ml de água milliQ. A suspensão de GO de 0,01 mg/ml foi sonicada por 15 minutos e uma alíquota de 5 μ L foi depositada sobre uma folha de mica.

4.6.2. Amostras para DRX

A medida de DRX do grafite foi realizada utilizando pó de grafite. Para as amostras de GO, rGO_266 e rGO_266/1064, as soluções foram depositadas sobre substratos de vidro. O filme de GO foi preparado depositando por drop-casting 4 camadas de 25 μ L cada de uma suspensão de GO de 1 mg/ml. Os filmes de rGO_266 e rGO_266/1064 partiram de um filme de GO preparado conforme descrito anteriormente e reduzido seguindo a metodologia do tópico 4.2.2.

4.6.3. Amostras para XPS, Raman e MEV

(a) GO e rGO

Para as amostras de GO, rGO_266 e rGO_266/1064 foram preparados filmes em substrato de silício. O filme de GO foi preparado depositando por drop-casting 4 camadas de 25 μ L cada de uma suspensão de GO de 1 mg/ml. Os filmes de rGO_266 e rGO_266/1064 partiram de um filme de GO preparado conforme descrito anteriormente e reduzido seguindo a metodologia do tópico 4.2.2.

(b) ZnO

Medidas de XPS e Raman do ZnO foram realizadas utilizando pó de ZnO. Para a realização das medidas de MEV, o pó de ZnO foi disperso em etanol e depositado sobre um substrato de Si.

(c) Compósitos de rGO/ZnO

Para a realização de medidas de XPS, Raman e MEV dos compósitos, os filmes de rGO/ZnO das três metodologias de síntese foram preparados conforme descrito no tópico 4.3.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do óxido de grafeno (GO) e dos filmes de grafeno reduzido (rGO)

5.1.1. Caracterização estrutural do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

A Figura 28 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) para o grafite, óxido de grafeno (GO) e para os óxidos de grafenos reduzidos (rGO) a laser. O padrão de DRX medido na faixa de 2θ de 7° a 45° mostra o pico de difração (001) em $2\theta = 10,36^\circ$, $10,46^\circ$ e $10,57^\circ$ para o GO, rGO_266 e rGO_266/1064, respectivamente, e o pico (002) em $2\theta = 26,5^\circ$ para o grafite. Na literatura, o pico do óxido de grafeno (001) é encontrado nas proximidades de 11° , variando tipicamente entre 10° e 12° . Um deslocamento para maiores ângulos indica uma menor quantidade de oxigênio no material¹⁹.

Através dos dados de DRX é possível estimarmos a distância entre as folhas ($d_{(hkl)}$), o tamanho de cristalito ($D_{(hkl)}$) e o número de folhas empilhadas nos filmes de GO e rGO. A distância entre as folhas pode ser calculada através da Lei de Bragg:

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (14)$$

onde n é um número inteiro que representa a ordem do pico de difração, λ é o comprimento de onda do raio X (1,5418 Å) e θ é o ângulo de espalhamento. A equação de Scherrer ($K = 0,9$) foi aplicada ao pico de difração (001) para calcularmos o tamanho de cristalito dos filmes de GO e rGO^{78,79}.

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

onde K é uma constante que depende da forma do cristalito, β é a FWHM em radianos, λ é o comprimento de onda do raio X e θ é o ângulo de espalhamento. O número de folhas empilhadas pode ser estimado pela seguinte equação^{78,79}:

$$N = \frac{D_{(001)}}{d_{(001)}} \quad (16)$$

Figura 28 - Difração de raios X do grafite, GO, rGO_266 e rGO_266/1064.

A Tabela 2 apresenta o valor de $d_{(002)}$ para o grafite e os valores de $d_{(001)}$, $D_{(001)}$ e N para os filmes de GO e rGO. A distância $d_{(001)}$ entre as folhas para o GO e rGO varia entre 0,70 e 0,90 nm devido a presença de moléculas de água e dos grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila, carboxila, epóxi)⁷⁹. Com isso, a oxidação do grafite causa um aumento na distância entre as folhas de GO (0,854 nm) quando comparado ao grafite (0,336 nm)^{36,78}. A redução da distância entre as folhas indica a remoção dos grupos funcionais oxigenados e de moléculas de água. Comparando o filme de GO e rGO_266 e rGO_266_1064, observa-se uma pequena diminuição no valor de $d_{(001)}$, o que está de acordo com resultados reportados na literatura⁷⁸. O número de folhas empilhadas para os filmes é da ordem de 6-7 folhas.

Tabela 2 - Dados obtidos da análise de DRX do grafite, GO e rGO.

Amostra	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	d (nm)	N
Grafite	26,5	-	-	0,336	-
GO	10,36	1,33	6,00	0,854	7
rGO_266	10,46	1,49	5,36	0,846	6
rGO_266/1064	11,57	1,56	5,12	0,837	6

A Figura 29 (a) mostra a imagem de microscopia de força atômica do GO. A imagem apresenta uma folha GO e, através desta imagem, podemos aproximar o tamanho médio da folha e o número de folhas empilhadas. Para estimar o tamanho médio da folha de GO representada na Figura 29(a) foram traçadas 4 retas na vertical e 4 retas na horizontal. O comprimento médio da folha de GO calculado foi de $2,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e a largura média foi de $1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$. A Figura 29(b) apresenta um gráfico de Altura x Deslocamento da linha 1 traçada na Figura 29(a). A espessura da folha foi obtida no gráfico como sendo aproximadamente 1,5 nm. Sabendo que uma folha do óxido de grafeno tem uma espessura entre 0,6-1,2 nm dependendo da umidade relativa⁴, a folha GO analisada seria composta por aproximadamente 3 folhas empilhadas. Os resultados de DRX mostraram que o número de folhas empilhadas de GO foi de ~ 6-7 folhas. Assim, é possível concluir que número de folhas empilhadas está entre aproximadamente 3-7 folhas.

Figura 29 - (a) Microscopia de Força Atômica do GO; (b) gráfico altura x Offset da linha 1 traçada em (a).

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada para caracterizar materiais a base de carbono. O grafeno possui dois átomos de carbono não equivalentes por célula unitária gerando seis modos normais de vibração, sendo dois modos degenerados no ponto Γ (centro da zona de Brillouin). Esses modos estão distribuídos em^{80,81}:

$$\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$$

Destes modos, apenas o modo E_{2g} possui uma notação de segunda ordem no sistema de coordenadas cartesianas quando referido a tabela de caracteres do grupo de simetria D_{6h} . A dispersão fonônica contém seis bandas de fônons sendo três ópticas (O) e três acústicas (A). Duas bandas acústicas e duas bandas ópticas estão vibrando no plano (i), paralelas ao plano do carbono, e uma banda acústica e uma óptica estão vibrando fora do plano (o), perpendicular ao plano do carbono. Dependendo se a direção dos modos no centro da zona de Brillouin estão ao longo das ligações C-C ou perpendiculares, os fônons são classificados como longitudinais (L) ou transversais (T). Assim, os seis modos vibracionais são oTO, oTA, iLO, iTO, iLA e iTA. Os fônons iLO e iTO são responsáveis pelas principais bandas presentes no espectro Raman do grafeno^{80,82}. O mesmo pode ser aplicado para o óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

As duas principais bandas de primeira ordem são conhecidas como banda D e G, Figura 30. A banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) origina-se pelo espalhamento de primeira ordem de um fônon com vetor de onda $\mathbf{q} = 0$. Essa banda é um modo de *stretching* do C-C sp^2 duplamente degenerado no plano que pertence a representação irreduzível E_{2g} . Essa banda está presente no espectro Raman para todos os sistemas de carbono sp^2 . A banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) origina-se do

espalhamento de um elétron de forma inelástica por um fônon iTO no ponto K e, em seguida, é elasticamente espalhado de volta para o ponto K por um defeito. Para conservação do momento, um defeito é necessário para a quebra de simetria do material. Esses defeitos podem ser defeitos sp^3 , vacâncias, contornos de grãos, arestas entre outros^{80,82,83}. Além das duas bandas principais, também são observadas as bandas D' ($\sim 1610\text{ cm}^{-1}$), D^* ($1150 - 1200\text{ cm}^{-1}$) e D'' ($1500-1550\text{ cm}^{-1}$). Assim como a banda D, a banda D' também está relacionada com defeitos na estrutura do material. Com isso, a posição dessas bandas é considerada um bom parâmetro para estimar o grau de redução do GO. A banda D'' está relacionada com fases amorfas, uma vez que sua intensidade e largura diminuem com o aumento da cristalinidade do material. A banda D^* está relacionada com a rede gráfica desordenada gerada pela existência de ligações sp^3 ^{84,85}. Outra banda importante no espectro Raman é a banda 2D ou G' (2700 cm^{-1}).

Entre a região de 2500 a 3500 cm^{-1} apresentam três bandas, a banda 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), $D+D'$ ($\sim 2930\text{ cm}^{-1}$) e $2D'$ (3190 cm^{-1}). A banda 2D é uma banda de segunda ordem que tem origem do modo *de respiração* (*breathing mode*) no plano dos anéis de carbono⁸². Ela está relacionada a estrutura da banda eletrônica dos materiais a base de grafeno e muda conforme a estrutura de banda do grafeno se altera. Ela é um sobretom da banda D, ou seja, possui 2 vezes o valor de vibração da banda D. A banda $D+D'$ é a soma das frequências da banda D e D' . E a banda $2D'$ é um sobretom da banda D' ^{81,85,86}.

A Figura 30 apresenta o espectro Raman para os filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064. O espectro Raman do filme de GO apresenta as bandas D e G em 1360 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} , respectivamente. Para o filme de rGO_266, as bandas D e G estão localizadas em 1356 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} , respectivamente. E para o filme de rGO_266/1064, as bandas D e G estão localizadas em 1358 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} , respectivamente. A banda 2D está localizada em 2695 , 2690 , 2684 cm^{-1} para os filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064, respectivamente. É possível observar um aumento na intensidade da banda G conforme com a redução dos filmes de GO. Como a banda G está relacionada com os domínios sp^2 da estrutura do material, um aumento na intensidade dessa banda indica que os domínios sp^2 do material estão sendo restaurados. Também é possível observar a banda 2D tornando-se mais pronunciada com a redução dos filmes. Como mencionado anteriormente, a banda 2D está relacionada com as propriedades eletrônicas do material e o aumento de sua intensidade indica que a redução está restaurando as propriedades eletrônicas dos filmes.

Figura 30 - Espectro Raman dos filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.

A razão I_D/I_G é normalmente usada para quantificar a densidade do defeitos nas folhas de GO/rGO². Os espectros Raman foram normalizados e os valores de I_D/I_G e I_{2D}/I_G estimados a partir dos dados apresentados na Figura 30, estão apresentados na Tabela 3. As bandas D e D' estão relacionadas com defeitos estruturais e suas intensidades são proporcional a concentração e ao tipo de defeitos (contornos de grãos, vacâncias e domínios sp^3), respectivamente. Materiais com baixo grau de desordem apresentam valores de I_D/I_G tipicamente inferiores a 3,5, enquanto materiais com alto grau de desordem, apresentam esse parâmetro com valores superiores à 3,5⁸⁵. Os valores de I_D/I_G para o GO, rGO_266 e rGO_266/1064 foram de 1,89, 1,41 e 1,19, respectivamente, classificando-os assim nos materiais com baixo grau de desordem. Também podemos observar que os valores de I_D/I_G diminuem com a redução dos filmes indicando assim uma redução da densidade de defeitos do material com o processo. Para o caso de grafeno de baixo grau de desordem, a razão entre as áreas dos picos D' e D ($A_{D'}/A_D$) pode indicar o tipo de defeito predominante no material. Valores de $A_{D'}/A_D$ da ordem de 0,08 indicam predominância de domínios sp^3 , enquanto valores da ordem de 0,14 indicam predominância de vacâncias. Valores mais altos, da ordem de 0,29 estão relacionados à maior presença de contornos de grão^{85,87}. Para os filmes de GO,

rGO_266 e rGO_266/1064, a razão $A_{D'}/A_D$ foi de 0,25, 0,24 e 0,26, respectivamente. De acordo com esses resultados, o defeito predominante nessas amostras é do tipo contorno de grão reportados para grafeno e óxido de grafeno^{85,87}.

De acordo com o trabalho de Cançado e colaboradores⁸⁸, a razão I_D/I_G pode ser utilizada para se estimar o tamanho do cristalino no plano (L_a). O tamanho do cristalito pode ser calculado usando a equação:

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_l^4 \times \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (17)$$

onde λ_l é o comprimento de onda do laser utilizado no Raman ($\lambda_l = 514$ nm). Os valores de L_a estão presentes na Tabela 3. Os valores de L_a para filmes GO, rGO_266 e rGO_266/1064 foram de 10,14 e 16 nm, respectivamente. O aumento do tamanho de cristalito (L_a) no filme de rGO indica o aumento dos domínios sp^2 na estrutura rGO, ou seja, a restauração dos domínios sp^2 após a exposição dos filmes GO a radiação UV e UV/IR.

Outro parâmetro importante para ser analisado em espectros Raman de materiais a base de carbono é a razão I_{2D}/I_G . Esta razão é utilizada para quantificar a extensão da “grafenização” do material, ou seja, a conversão das estruturas de C-C sp^3 do GO em regiões de longo alcance de anéis aromáticos de C- sp^2 , como no grafeno pristino de uma camada². Os valores de I_{2D}/I_G para os filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064 são 0,16, 0,25 e 0,42, respectivamente. Com a redução dos filmes de GO houve um aumento dessa razão indicando assim a restauração dos domínios sp^2 da estrutura do material e a conformação da rede de carbono em uma estrutura mais próxima a do grafeno pristino.

Tabela 3 - Dados de espectroscopia Raman dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064.

Amostra	Position (cm ⁻¹)				I_D/I_G	I_{2D}/I_G	$A_{D'}/A_D$	L_a (nm)
	D	D'	G	2D				
GO	1357	1613	1579	2695	1,91	0,16	0,25	10
rGO_266	1354	1606	1574	2690	1,38	0,25	0,24	14
rGO_266/1064	1350	1614	1586	2684	1,19	0,42	0,26	16

5.1.2. Caracterização composicional dos filmes de GO e rGO

Para estudar o efeito do comprimento de onda do laser irradiado sobre os filmes de óxido de grafeno (GO) foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS) dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064. A Figura 31 apresenta o espectro XPS exploratório dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064. No filme de GO, Figura 31(a), foram identificados picos em 532, 402, 287, 100 eV referentes aos elementos O 1s, N 1s, C 1s e Si 2p, respectivamente. Os valores medidos (em % em peso) de C e O no filme de GO foram 66,71% e 26,25%, respectivamente, a razão C/O obtida foi de 2,54. No filme de rGO_266, Figura 31(b), foram identificados apenas os picos em 533 e 285 eV que são referentes aos elementos O 1s e C 1s, respectivamente. Os valores medidos (em % em atômica) de C e O no filme de rGO_266 foram 95,3% at e 4,7 % at, respectivamente, e a razão C/O obtida foi de 20,32. No filme de rGO_266/1064, Figura 31(c), foram identificados também apenas os picos em 533 e 285 eV referentes aos elementos O 1s e C 1s, respectivamente. Os valores medidos (em % em atômica) de C e O no filme de rGO_266/1064 foram 96,93% at e 3,07 % at, respectivamente, a razão C/O obtida foi de 31,57. Através da análise dos resultados do espectro exploratório para os filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064 foi possível observar a redução na concentração de oxigênio nos filmes com a incidência de radiação ultravioleta e radiação ultravioleta seguida da infravermelho. O filme de GO apresentou uma redução de 26,25% at para 3,07% at após submetido as duas radiações. Os valores de concentração de cada filme estão apresentados na Tabela 4.

Figura 31 - Espectro Survey de XPS dos filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.

Tabela 4 - Dados obtidos do espectro Survey dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064.

	C (%at)	O (%at)	Si (%at)	N (%at)	C/O (%at)
GO	66,71	26,25	5,30	1,74	2,54
rGO_266	95,31	4,69	-	-	20,32
rGO_266/1064	96,93	3,07	-	-	31,57

Através do espectro de alta resolução de carbono foi possível analisar o efeito da radiação nos grupos funcionais oxigenados presentes nos filmes. A Figura 32 apresenta o espectro de alta resolução de carbono dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064 que foram deconvolvidos em cinco componentes referentes as ligações C-C sp^2 (284 eV), C-C sp^3 (284,9 eV), epóxi C-O (286,7 eV), carbonila C=O (287,7 eV) e carboxila COOH (288,8 eV). A composição em % atômica de cada banda é apresentada na Tabela 5. Pode-se observar que com os processos de redução do filme houve uma diminuição na concentração (% at) dos grupos funcionais oxigenados, que no filme de GO representava quase 55,4 % at das ligações presentes no filme e nos filmes reduzidos com radiação ultravioleta e

ultravioleta/infravermelho, apresentaram os valores de 19,4 % at e 18,3 % at, respectivamente. O grupo funcional oxigenado que mais sofreu uma redução em sua concentração foi a epóxi. Isso ocorre porque esse grupo possui uma menor energia de ligação, ou seja, é necessária uma menor quantidade de energia para quebrar sua ligação. Também pode-se observar que houve um aumento na concentração de ligações do tipo C-C sp^2 e uma redução nas ligações de C-C sp^3 . Esses dados mostram que a estrutura C-C sp^2 do grafeno está sendo restaurada com a incidência de uma radiação nos filmes de GO e com isto, melhorando suas propriedades elétricas. Pode-se observar também que a aplicação de uma radiação infravermelho após a radiação ultravioleta não causa uma alteração significativa da composição dos grupos funcionais nos filmes.

Figura 32 - Espectro de alta resolução de C para os filmes de (a) GO; (b) rGO_266 e (c) rGO_266/1064.

Tabela 5 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de C dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064.

Amostras	C-C sp^2 (% at)	C-C sp^3 (% at)	C-O (% at)	C=O (% at)	COOH (% at)
GO	5,47	39,14	38,42	13,37	3,60
rGO_266	58,67	21,92	10,44	4,89	4,08
rGO_266/1064	60,90	20,77	9,91	4,70	3,72

5.2. Caracterização Morfológica dos filmes de GO e rGO

A Figura 33 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de GO, rGO_266 e rGO_266/1064. A Figura 33(a) e (b) apresentam as micrografias do filme de GO com ampliação de 5 kX e 25 kX, respectivamente. A Figura 33(c) e (d) apresentam as micrografias do filme de rGO_266 com ampliação de 5 kX e 25 kX, respectivamente. E a Figura 33(e) e (f) apresentam as micrografias do filme de rGO_266/1064 com ampliação de 5 kX e 25 kX, respectivamente. Analisando as micrografias do filme GO percebemos uma superfície relativamente lisa formando algumas dobras devido ao empilhamento das folhas de GO. Após a incidência da radiação ultravioleta (266 nm) no filme percebe-se a formação de uma estrutura periódica e porosa, isso deve-se a desoxigenação da estrutura do GO causada pela radiação. Finalmente com a incidência de radiação infravermelho (1064 nm) no filme que já havia sido irradiada por radiação ultravioleta, podemos observar que não houve grandes modificações na superfície do filme. Os filmes de rGO_266/1064 apresentam uma superfície semelhante ao filme de rGO_266, uma superfície com estrutura periódica e porosa.

Figura 33 - Micrografias com ampliações de 5 kX e 25 kX, respectivamente, dos filmes de (a) e (b) GO 25; (c) e (d) rGO_266; (e) e (f) rGO_266/1064.

5.3. Estudo dos parâmetros de velocidade de varredura e da fluência do laser de Nd:YAG nos processos de redução fototérmica e fotoquímica

Um estudo dos parâmetros fluência e velocidade de varredura do laser foi realizado para otimizar os processos de redução fototérmica e fotoquímica no comprimento de onda de 266 nm. Nesse estudo, três velocidades de varredura (10, 14 e 18 mm/s) e três fluências (86, 100 e 114 mJ/cm²) foram analisadas. A varredura do feixe foi realizada 10 vezes sobre cada

amostra para garantir uma maior homogeneidade química da superfície. Este estudo foi realizado em triplicatas (três amostras para cada condição de fluência e velocidade). A Tabela 6 apresenta o nome e os parâmetros utilizados para cada amostra.

Tabela 6 - Conjunto de amostras do estudo dos parâmetros do laser em $\lambda = 266$ nm.

Amostra	Fluência (mJ/cm²)	Velocidade (mm/s)
rGO_86_10	86	10
rGO_86_14	86	14
rGO_86_18	86	18
rGO_100_10	100	10
rGO_100_14	100	14
rGO_100_18	100	18
rGO_114_10	114	10
rGO_114_14	114	14
rGO_114_18	114	18

Para entender a influência da velocidade e da fluência na redução do GO, medidas de XPS e espectroscopia Raman foram empregadas. Essas técnicas foram utilizadas para analisar a estrutura das ligações de carbono e mudanças na composição química dos filmes. A Figura 34(d) apresenta o espectro Raman dos filmes de rGO nas diferentes condições de velocidade e fluência. Com base nesse espectro foi possível calcular a razão I_D/I_G e I_{2D}/I_G para cada amostra. Como mencionado anteriormente, a razão I_D/I_G é utilizada como uma medida indireta da densidade de defeitos nos materiais a base de carbono. A Figura 34(a) mostra a razão I_D/I_G para todas as amostras. Para todas as velocidades, a razão I_D/I_G diminui quando a fluência de 86 aumenta para 100 mJ/cm², sugerindo assim uma diminuição na densidade de defeitos do material. Contudo, quando aumenta a fluência para 114 mJ/cm², a razão I_D/I_G aumenta em todos os filmes, podendo indicar que uma alta fluência pode estar gerando defeitos no material. Entre as amostras estudadas, as condições que apresentam a menor densidade de defeitos são as amostras com velocidade de varredura de 10 e 14 mm/s com fluência de 100 mJ/cm².

O tamanho de cristalito (L_a) foi calculado utilizando a equação (18). Os valores de L_a para cada amostra estão plotados na Figura 34(c). Pode-se observar que com o aumento da fluência do laser de 86 para 100 mJ/cm^2 ocorre um aumento no tamanho de cristalito, sendo o valor dos filmes reduzidos com velocidade de 10 e 14 mm/s muito próximos. Quando a fluência passou para 114 mJ/cm^2 , observou-se uma redução no tamanho de cristalito. Para o filme reduzido com 14 mm/s , essa redução foi menos pronunciada em comparação as demais velocidades. Os valores de I_D/I_G , I_{2D}/I_G e L_a estão apresentadas na Tabela 7. Através dos dados de espectroscopia Raman, pode-se concluir que a condição que otimiza a restauração dos domínios sp^2 e possui uma menor densidade de defeitos foram os filmes reduzidos com velocidade de varredura de 14 mm/s e fluência de 100 e 114 mJ/cm^2 .

A Figura 34(b) mostra a razão I_{2D}/I_G para cada amostra. Essa razão está relacionada com a conversão da estrutura do GO em uma estrutura similar à do grafeno pristino, ou seja, a restauração dos domínios sp^2 do material. A razão I_{2D}/I_G apresenta uma tendência de crescimento linear em todas as amostras conforme aumenta-se a fluência do laser. Isso mostra que quanto maior a fluência empregada no processo de redução a laser, maior será a restauração dos domínios sp^2 da estrutura do material. Podemos observar que a velocidade teve influência na restauração dos domínios sp^2 quando uma fluência de 86 mJ/cm^2 foi utilizada. Para as demais fluências, na velocidade de 14 mm/s obteve-se uma maior razão de I_{2D}/I_G . Entre as amostras estudadas, a condição que apresentou a maior razão I_{2D}/I_G foi o filme reduzido com velocidade de 14 mm/s e fluência de 100 e 114 mJ/cm^2 .

Figura 34 - (a) Razão ID/IG em função da fluência; (b) razão I_{2D}/IG em função da fluência (c) tamanho de cristalito (L_a) em função da temperatura e (d) Espectro Raman dos filmes de rGO.

Tabela 7 - Posição das bandas D, G e 2D, razão I_D/I_G, I_{2D}/I_D e tamanho de cristalito (L_a) dos filmes de rGO.

Amostra	Posição (cm ⁻¹)			I _D /I _G	I _{2D} /I _G	L _a (nm)
	D	G	2D			
rGO_86_10	1350	1578	2693	1,24 ± 0,02	0,12 ± 0,00	13,48 ± 0,18
rGO_86_14	1351	1575	2685	1,25 ± 0,01	0,12 ± 0,00	13,44 ± 0,09
rGO_86_18	1351	1576	2688	1,29 ± 0,01	0,12 ± 0,00	13,02 ± 0,09
rGO_100_10	1346	1574	2677	1,16 ± 0,05	0,21 ± 0,09	14,48 ± 0,61
rGO_100_14	1344	1573	2670	1,16 ± 0,10	0,24 ± 0,04	14,58 ± 1,16
rGO_100_18	1349	1576	2676	1,24 ± 0,08	0,15 ± 0,03	13,57 ± 0,90
rGO_114_10	1347	1572	2670	1,29 ± 0,03	0,27 ± 0,03	13,00 ± 0,30
rGO_114_14	1345	1574	2673	1,17 ± 0,03	0,29 ± 0,03	14,39 ± 0,31
rGO_114_18	1346	1573	2671	1,32 ± 0,03	0,25 ± 0,01	12,69 ± 0,29

A Figura 35(a) mostra o espectro Survey dos filmes de rGO reduzidos em diferentes condições de velocidade e fluência. Todas as amostras apresentam os picos associados ao C 1s e O 1s e não foi detectado nenhuma impureza. A Figura 35(b) mostra o espectro de alta resolução de C 1s para o filme de rGO_100_14 que mostrou a menor quantidade de oxigênio residual. O espectro foi deconvolvido em cinco picos referentes a C-C sp^2 (284 eV), C-C sp^3 (284,9 eV), epóxi C-O (286,7 eV), carbonila C=O (287,7 eV) e carboxila COOH (288,8 eV).

Figura 35 - (a) Espectro Survey dos filmes de rGO reduzidos em diferentes condições e (b) Espectro de alta resolução de C do filme de rGO_100_14.

Na Figura 36(a) foi plotado a concentração de oxigênio em função da fluência do laser para todos os filmes de rGO. Para um mesmo valor de fluência, pode-se notar que a quantidade de oxigênio no filme de rGO diminui para velocidades menores, a quantidade de oxigênio presente no rGO é mais pronunciada em menores fluências. Para uma mesma velocidade, pode-se observar que com o aumento da fluência do laser ocorre uma redução significativa da quantidade de oxigênio. Isso sugere que velocidades menores e fluências maiores otimizam a remoção de oxigênio da estrutura do GO. Dentre as condições aplicadas, o filme com a menor quantidade de oxigênio residual foi o rGO reduzido com 14 mm/s e 100 mJ/cm².

A Figura 36(b) mostra a concentração de C-C sp^2 (% p) em função da fluência para todos os filmes. Para uma mesma velocidade quando a fluência aumenta de 86 para 100 mJ/cm^2 ocorre um aumento significativo na concentração de C-C sp^2 enquanto um aumento de 100 para 114 mJ/cm^2 não mostra um grande aumento. Para uma mesma fluência, os filmes reduzidos com velocidade de 10 e 14 mm/s apresentaram concentração de C-C sp^2 similares e maior do que as amostras de 18 mm/s quando reduzidas com fluências de 86 e 100 mJ/cm^2 . Para uma fluência de 114 mJ/cm^2 , não foi observada uma mudança significativa na concentração de ligações C-C sp^2 para as diferentes velocidades. Com os resultados de XPS, a condição que apresenta a maior remoção de oxigênio e a maior restauração das estruturas sp^2 é o filme reduzido com fluência de 100 mJ/cm^2 e velocidade de 14 mm/s . Assim, por meio de medidas de Raman e XPS, a condição que otimiza o processo de redução a laser no UV é aquela com fluência de 100 mJ/cm^2 e velocidade de 14 mm/s .

Figura 36 - (a) Concentração de oxigênio em função da fluência e (b) concentração de C-C sp^2 em função da fluência.

5.4. Caracterização das Nanopartículas de ZnO

5.4.1. Caracterização Estrutural das Nanopartículas de ZnO

A Figura 37 apresenta o difratograma de raios X com refinamento Rietveld do pó de ZnO sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos. O difratograma foi analisado no software *Crystallographica Search-Match* e apresenta picos associados aos planos cristalinos da estrutura hexagonal do ZnO (P63mc, wurtzita) de acordo com a ficha JCPDS: 36-1451. O difratograma de ZnO foi analisado pelo método de Refinamento Rietveld no software GSAS-

II. Os parâmetros de rede obtidos foram $a = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$ e o tamanho de cristalito de 46 nm. O refinamento convergiu rapidamente e produziu parâmetros de erro de $wR = 18,48\%$ e $GOT = 1,75$ Os dados obtidos do refinamento Rietveld estão apresentados na Tabela 8.

Figura 37 - DRX com refinamento Rietveld do pó de ZnO.

Tabela 8 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o ZnO.

a (Å)	c (Å)	Posição (2θ)	d (nm)	Cristalito (nm)	Resíduo	
					wR	GOT
3,24905	5,20689	36,3	2,5	46	18,48	1,75

A Figura 38 apresenta o espectro Raman das nanopartículas de ZnO. A estrutura cristalina wurtzita do ZnO possui simetria C_{6v} e seu espectro apresenta 12 modos fonônicos devido aos 4 átomos do ZnO. Esses 12 modos fonônicos estão distribuídos em:

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$$

onde os modos A e B possuem degenerescência e os modos E são duplos. Os modos são divididos em fônons acústicos e fônons ópticos. Os fônons acústicos estão associados a um

modo A_1 e um par de E_1 . Os fônons ópticos estão associados aos modos restantes, sendo os modos B_1 inativo em Raman ⁸⁹. Uma relaxação das regras de seleção Raman devido a desordem pode criar alguns modos “proibidos” no espectro. As frequências dos modos silenciosos B_1^{low} e B_1^{high} são 260 e 540-557 cm^{-1} , respectivamente⁹⁰. A Tabela 9 apresenta as frequências teóricas e experimentais de cada modo do espectro do ZnO.

Figura 38 - Espectro Raman das nanopartículas de ZnO.

O ZnO possui dois picos mais intensos centralizados em 99 e 438 cm^{-1} . Contudo, o pico em 99 cm^{-1} não está dentro da região de medida. O pico em 436 cm^{-1} é devido ao modo vibracional dos fônons ópticos E_2^{high} que está associado as vibrações dos átomos de O. A banda centrada em 574 cm^{-1} é referente aos fônons ópticos longitudinal $E_1(\text{LO})$, este modo está associado aos defeitos como vacâncias de oxigênio ou átomos de Zn intersticiais. Os picos em 332 e 1150 cm^{-1} surgem devido aos processos de dispersão dos fônons no filme. A banda em 332 cm^{-1} é atribuída a dispersão de segunda ordem dos fônons da banda $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, enquanto a banda em 1150 cm^{-1} possui contribuição dos modos $2A_1(\text{LO})$ e $2E_1(\text{LO})$. O pico centralizado em 387 cm^{-1} está associado aos modos $A_1(\text{TO})$. O espectro de ZnO também apresenta duas bandas de segunda ordem, uma no intervalo de 540 – 700 cm^{-1} e outra no intervalo de 980 – 1200 cm^{-1} , essas bandas de segunda ordem estão associadas com

combinações de óptica – acústica e a combinações ópticas, respectivamente. Na Figura 38, elas aparecem em 661 e 1112 cm^{-1} , respectivamente ^{89,9}.

Tabela 9 – Dados teóricos e experimentais dos modos de vibrações do ZnO em espectroscopia Raman.

Simetria	Frequência (cm^{-1})	
	Teórico ^{9,89,90,91,92}	Experimental
A ₁ (TO)	378 – 380	387
E ₁ (TO)	407 – 413	408
A ₁ (LO)	574 – 579	574
E ₁ (LO)	583 – 591	589
E ₂ ^{low}	99 – 101	Fora da região medida
E ₂ ^{high}	437 – 438	438
E ₂ ^{high} – E ₂ ^{low}	330 – 334	332
2 ^a ₁ (LO) e 2E ₁ (LO)	1152 – 1160	1150
E ₂ ^{high} + E ₂ ^{low}	524 – 538	534
TA – A ₁ (LO)	660 – 663	661
A ₁ (2LO)	1105	1112
B ₁ ^{low} (modos silenciosos)	260	-
B ₁ ^{high} (modos silenciosos)	540 - 557	-

5.4.2. Caracterização Composicional das Nanopartículas de ZnO

A Figura 39 apresenta os espectros Survey e de alta resolução de C 1s, O 1s e Zn 2p das nanopartículas de ZnO. O espectro Survey, Figura 39(a), possui apenas picos referentes aos elementos C 1s, O 1s e Zn 2p. Não foi identificado nenhuma contaminação na amostra. O espectro de alta resolução de C 1s, Figura 39(b), foi deconvoluido em cinco picos referentes a C-C sp² (284 eV), C-C sp³ (284,9 eV), epóxi C-O (286,7 eV), carbonila C=O (287,7 eV) e carboxila COOH (288,8 eV). O espectro de alta resolução de O 1s, Figura 39(c), foi deconvoluido em três componentes associadas com espécies de oxigênio ligada ao Zn ou como íons O₂²⁻ (531,7 eV), espécies de oxigênio ligado ao carbono adventício (533 eV) e espécies fracamente adsorvidas na superfície do material (533.9 eV), representada pelas bandas vermelha, azul e verde, respectivamente. A componente com maior contribuição é a

associada com espécies de oxigênio ligados ao Zn. O espectro de alta resolução de Zn 2p, Figura 39(d), apresenta linha espectral em duplete com energia de ligação em torno de 1022 e 1045 eV referentes ao Zn 2p 1/2 e Zn 2p 3/2, respectivamente. Essa linha espectral é simétrica e possui $\Delta E = \sim 23$ eV. Esses valores de energia de ligação e ΔE estão de acordo com a literatura⁹. Isso confirma a completa oxidação do Zn¹⁵.

Figura 39 - XPS das nanopartículas de ZnO. (a) survey; (b) alta resolução de C 1s; (c) alta resolução de O 1s e (d) alta resolução de Zn.

5.4.3. Caracterização morfológica das nanopartículas de ZnO

A Figura 40 apresenta a imagem de MEV das nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini. Podemos observar pela imagem que as nanopartículas apresentam apenas um tipo de morfologia que são quase esféricas. Utilizando o software Image J, a distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio de partículas foi estimado. A Figura 41 apresenta o gráfico da distribuição de partículas das nanopartículas de ZnO. O tamanho médio de partículas foi estimado em aproximadamente 65 nm.

Figura 40 - Imagem de MEV com ampliação de 100 kX das nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini.

Figura 41 - Distribuição do tamanho de partículas calculado a partir da Figura 39.

5.5. Caracterização dos Nanocompósitos de Óxido de Grafeno Reduzido e Óxido de Zinco

Os tópicos seguintes apresentam a caracterização estrutural, composicional e morfologia dos nanocompósitos preparados pelas metodologias descritas no tópico 3.3. A Tabela 10 resume as metodologias que foram empregadas.

Tabela 10 - Resumo dos processos empregados em cada metodologia dos nanocompósitos de rGO/ZnO.

Metodologia	Processo
1	Drop-casting de ZnO sobre um filme de rGO
2	Drop-casting de ZnO sobre um filme de GO e redução de ambos
3	Solução de rGO_Sigma e ZnO e drop-casting sobre um substrato

5.5.1. Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos

Este tópico apresenta a caracterização estrutural dos nanocompósitos produzidos a partir de três metodologias conforme apresentado na Figura 27. Essa caracterização foi realizada por espectroscopia Raman e microscopia óptica. A Figura 42 apresenta o espectro Raman e uma imagem de microscopia óptica de um filme preparado pela metodologia 1. Como pode ser observado pela micrografia na Figura 42(b), esta metodologia forma filmes do nanocompósitos aparentemente homogêneos. O espectro Raman, Figura 42(a), apresenta as bandas características do rGO já discutidas no tópico 4.1.1. Além disso, o espectro também apresenta picos referentes a estrutura wurtzita do ZnO.

Figura 42 - (a) Espectro Raman e (b) Imagem de microscopia óptica do nanocompósito preparado pela metodologia 1.

A Figura 43 mostra os espectros Raman em duas regiões e uma imagem de microscopia óptica para o filme preparado pela metodologia 2. Na região 1, o filme apresenta o espectro característico do rGO_266 puro e não possui os picos associados a estrutura do ZnO. Na região 2, além dos picos característicos do rGO, o espectro também apresenta picos referentes a estrutura wurtzita do ZnO. Comparado com o espectro da Figura 42(a), os picos associados ao ZnO apresentam uma maior intensidade. Podemos observar na micrografia Figura 43(b) a formação de alguns aglomerados de ZnO sob a superfície do filme. Isso indica que a metodologia 2 não produz filmes homogêneos.

Figura 43 - (a) Espectro Raman em duas regiões e (b) Imagem de microscopia óptica do nanocompósito preparado pela metodologia 2.

A Figura 44 apresenta os espectros Raman e imagens de microscopia óptica para os filmes de rGO_Sigma e do nanocompósito preparado pela metodologia 3. O espectro do rGO_Sigma apresenta todas as bandas características para o rGO. Além disso, podemos observar que o espectro apresenta uma alta intensidade da banda D em comparação ao espectro do rGO_266, Figura 30. Isso indica que o rGO_Sigma apresenta uma maior densidade de defeitos. No espectro para a metodologia 3, também pode-se observar as bandas características do rGO e os picos referentes a estrutura wurtzita do ZnO. A Figura 44(b) e (c) mostra as imagens de microscopia óptica para o filme de rGO_Sigma e do nanocompósito preparado pela metodologia 3, respectivamente.

Figura 44 - (a) Espectro Raman do filme de rGO_Sigma e do filme da metodologia 3 e imagem de microscopia óptica (b) rGO_Sigma e (c) Metodologia 3.

A Tabela 11 apresenta as posições da banda D, G e 2D para os filmes de rGO_266 e rGO_Sigma e os nanocompósitos preparados pelas metodologias 1, 2 e 3, bem como os valores das razões de I_D/I_G e I_{2D}/I_G e o tamanho de cristalito. Comparando a razão I_D/I_G e I_{2D}/I_G para os filmes de rGO_266 e para a metodologia 1, pode-se observar que com a deposição das nanopartículas de ZnO sobre o filme de rGO_266 houve um aumento na razão I_D/I_G sugerindo um aumento da densidade de defeitos na estrutura do rGO, enquanto não houve mudança significativa na razão de I_{2D}/I_G . O tamanho de cristalito diminuiu de 14 para 10 nm. Para a metodologia 2, houve uma redução da razão I_D/I_G na região 1 (R1) em que o espectro mostra apenas bandas característicos do rGO. Contudo, ocorre um aumento para a região 2 (R2) em que o espectro mostra também os picos associados ao ZnO. Esse aumento pode indicar defeitos gerados pela presença de ZnO na amostra. Os valores de I_{2D}/I_G foram similares para as duas regiões analisadas e houve uma redução significativa em relação ao rGO_266. O tamanho de cristalito para o filme preparado pela metodologia 2 aumentou de 14 para 16 em ambas as regiões medidas. Para a metodologia 3 houve uma redução na razão I_D/I_G quando comparado ao filme de rGO_Sigma e um aumento da razão I_{2D}/I_G . O tamanho de cristalito aumentou com a adição de ZnO na solução. Assim, a presença de ZnO nos filmes preparados pela metodologia 1 e 2 aumenta a densidade de defeitos no material, enquanto diminui para a metodologia 3. A metodologia 2 apresentou uma redução na razão I_{2D}/I_G ,

indicando uma redução na conversão da estruturado do GO em uma estrutura similar ao do grafeno pristino e na restauração das propriedades eletrônicas do material.

Tabela 11 - Dados do espectro Raman do filme de GO e dos compósitos.

Amostra	Position (cm ⁻¹)			I _D /I _G	I _{2D} /I _G	L _a (nm)
	D	G	2D			
rGO_Sigma	1352	1591	2694	2,17	0,17	9
rGO_266	1354	1574	2690	1,38	0,25	14
Metodologia 1	1362	1578	2693	2,02	0,26	10
Metodologia 2 – R1	1349	1574	2676	1,19	0,11	16
Metodologia 2 – R2	1350	1575	2688	1,44	0,12	16
Metodologia 3	1338	1589	2680	1,78	0,21	11

5.5.2. Caracterização composicional dos nanocompósitos

A Figura 45 apresenta os espectros Survey dos filmes preparado pelas metodologias 1, 2 e 3. Para os três filmes, os espectros apresentam os picos em 285, 532 e 1022 eV referentes aos elementos C 1s, O 1s e Zn 2p, respectivamente. Para os filmes preparado pela metodologia 1 e 2, reduzidos a laser, os espectros apresentam ainda o pico referente ao Si 2p do substrato. No filme da metodologia 3, reduzido quimicamente, o espectro apresenta contaminação de Na e S dos reagentes utilizados durante os processos de oxidação do grafite e redução do GO. Os valores em % atômica de cada elemento estão apresentados na Tabela 12. Os filmes obtidos a partir da deposição de camadas de uma solução de ZnO sob um filme de GO ou rGO apresentam menor concentração de Zn e O em comparação ao filme em que uma solução de rGO com ZnO foi depositada sob o substrato.

Figura 45 - Espectro Survey XPS dos filmes dos nanocompósitos.

Tabela 12 - Dados obtidos do espectro survey dos nanocompósitos.

Amostra	C (%at)	O (%at)	Zn 2(%at)	Si (%at)	Na (%at)
Metodologia 1	80,92	10,62	0,51	7,95	-
Metodologia 2	78,80	14,12	0,33	6,75	-
Metodologia 3	71,63	24,44	1,90	-	2,03

A Figura 46 apresenta os espectros de alta resolução de C 1s dos nanocompósitos. Como esperado, os espectros são similares ao espectro do rGO precursor, Figura 32. Assim como no espectro do filme de rGO precursores, estes espectros foram deconvoluidos em cinco bandas referentes as ligações C-C sp^2 (284,7 eV), C-C sp^3 (285,6 eV), C-O (286,4 eV), C=O (287,6 eV) e COOH (289,6 eV). A concentração em % atômica para cada componente do espectro está apresentada na Tabela 13. Comparando os filmes produzidos pela metodologia 1 e 2, ambos reduzidos a laser, podemos observar que a redução do GO puro apresentou maior restauração dos domínios sp^2 em comparação com a redução do GO/ZnO. Em relação aos demais grupos funcionais oxigenados, a amostra da metodologia 1 possui uma menor concentração de cada grupo comparando com o filme da metodologia 2. Isso indica que as

camadas de ZnO depositadas sobre o filme de GO diminuiu o processo de redução dos filmes. O filme pela metodologia 3 possui a maior concentração de domínios sp^2 entre os três filmes e apresenta uma concentração menor dos grupos funcionais C-O e C=O.

Figura 46 - Espectro de alta resolução de C 1s para os nanocompósitos.

Tabela 13 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de C 1s para os nanocompósitos

Amostra	C - C sp^2	C - C sp^3	C-O	C=O	COOH
Metodologia 1	54,12	25,98	8,82	2,57	8,52
Metodologia 2	46,33	27,52	12,00	3,77	10,38
Metodologia 3	60,13	24,64	5,67	0,94	8,62

A Figura 47 mostra o espectro de alta resolução de O 1s que foi deconvoluído em três bandas referentes a três espécies de oxigênio diferentes. As bandas em vermelho, azul e verde referem-se a espécies de oxigênios com energia de ligação na faixa de 531-532 eV, 532 – 533 eV e 533 – 534 eV, respectivamente. Assim como para as nanopartículas de ZnO pura, a banda em 531 - 532 eV é referente ao oxigênio ligado a Zn e espécies O_2^{2-} . A banda em 532 - 533 eV é referente ao oxigênio ligado ao carbono e a banda em 533 - 534 eV está associada

com espécies fracamente adsorvidas⁹³. A concentração dessas componentes para cada filme está apresentada na Tabela 14. A intensidade das bandas do espectro de O 1s para o filme da metodologia 1 se assemelha ao espectro do ZnO puro, Figura 39(c). Assim como para o ZnO a intensidade da banda na faixa de 531 – 532 eV é mais intensa, sugerindo uma maior contribuição dos íons de oxigênio ligados ao Zn. Isso indica que no filme da metodologia 1 a superfície do material é predominantemente de ZnO. Para os filmes da metodologia 2 e 3, a banda que apresenta maior contribuição ao espectro é a banda na faixa de 532-533 eV, referentes a ligações com o carbono. Além disso, essa componente é a maior intensidade para o filme de (rGO)_s/ZnO.

Figura 47 - Espectro de alta resolução de O 1s para os nanocompósitos.

Tabela 14 - Dados obtidos do espectro de alta resolução de O 1s dos nanocompósitos.

Amostra	531 – 532 eV (% at)	532 – 533 eV (% at)	533 – 534 eV (% at)
Metodologia 1	47,96	35,49	16,55
Metodologia 2	22,38	62,18	15,44
Metodologia 3	16,47	73,35	10,19

A Figura 48 mostra o espectro de alta resolução de Zn 2p dos nanocompósitos. Assim como para o ZnO puro, os nanocompósitos apresentam linhas espectrais em dubletos com energia de ligação em torno de 1022 e 1045 eV referentes ao Zn 2p 1/2 e Zn 2p 3/2, respectivamente. Essas linhas espectrais são simétricas e possuem $\Delta E = \sim 23$ eV para todos os filmes⁹. Isso confirma a completa oxidação do ZnO e mostra que o estado químico dos íons de Zn²⁺ não foram influenciados pela presença do rGO nos filmes^{15,9}.

Figura 48 - Espectro de alta resolução de Zn 2p para os nanocompósitos.

5.5.3. Caracterização morfológica dos compósitos de rGO/ZnO

A Figura 49 apresenta as micrografias dos filmes de rGO_266 e rGO/ZnO e dos filmes nanocompósitos obtidos pela metodologia 1 com uma, duas e três camadas de ZnO depositadas por *drop-casting*. Na Figura 49 (b) é possível observar a estrutura periódica e porosa do rGO similar ao do rGO puro, Figura 49 (a), e as nanopartículas de ZnO ancoradas nas folhas de rGO. À medida que aumenta o número de camadas depositadas, Figura 49 (c) e (d), as nanopartículas de ZnO começa a cobrir totalmente a superfície do rGO e observa-se a formação de aglomerados. A Figura 50 apresenta uma ampliação da Figura 49 (b). Podemos observar que as nanopartículas de ZnO apresentam a mesma morfologia das nanopartículas de ZnO pura, Figura 40.

Figura 49 - Imagens de MEV com ampliação de 25 kX do filme (a) rGO_266 e dos filmes preparados pela metodologia 1 com (b) 1 camada, (c) 2 camadas e (d) 3 camadas de ZnO depositadas.

Figura 50 - Ampliação da Figura 46(b).

A Figura 51 apresenta as imagens de MEV do compósito de r(GO/ZnO) preparado pela metodologia 2. Podemos observar que a distribuição das nanopartículas de ZnO sobre as folhas de rGO não é homogênea. A região representada na Figura 51 (a) apresenta apenas a estrutura porosa característica do rGO puro. Na Figura 51 (b) é possível observar a formação de algumas estruturas de ZnO na ordem de micrometros e quando essas estruturas são ampliadas, Figura 51 (c), observa-se que são formados por aglomerados de nanopartículas de ZnO. É possível também observar na Figura 51 (d) que com a exposição do filme a radiação ultravioleta, as nanopartículas de ZnO começaram a coalescer. Isso não ocorre com as nanopartículas de ZnO da metodologia 1 que foram depositadas após a redução do rGO, Figura 50.

A Figura 52 apresenta as imagens de MEV para o compósito produzido pela metodologia 3. Diferente das duas metodologias anteriores em que as nanopartículas de ZnO foram depositadas por *drop-casting* sobre um filme de GO ou rGO, na metodologia 3 as nanopartículas de ZnO foram dispersas em uma solução de rGO comercial. É possível observar na Figura 52 que as nanopartículas de ZnO estão ancoradas tanto na superfície das folhas de rGO como internamente. Também pode-se observar que a dispersão do ZnO em uma solução de rGO não alterou a morfologia das nanopartículas.

Figura 51 - Imagens de MEV do compósito produzido pela metodologia 2 (a) região apenas com rGO com ampliação de 100 kX e região com rGO e ZnO com ampliação de (b) 25 kX, (c) 50 kX e (d) 100 kX.

Figura 52 - Imagens de MEV do compósito produzido pela metodologia 3 com ampliação de (a) 25 kX, (b) 50 kX e (c) 100 kX.

5.6. Propriedades Sensoras

A Figura 53 mostra curvas dinâmicas de resistência elétrica para filmes finos preparados conforme descrito no tópico 4.3 sob exposição controlada de diferentes concentrações de O_3 . Pode-se observar que quando o sensor é exposto ao gás ozônio, um gás fortemente oxidante, ocorre uma diminuição da resistência. Isso indica que amostras de rGO_Sigma possuem um comportamento de semicondutor do tipo p, o que está de acordo com a literatura^{94,95}. A Figura 53 (a) mostra a curva de resistência dinâmica levantada em temperatura de operação de 50°C. Podemos observar que nessa temperatura a resposta do sensor não se altera para maiores concentrações de O_3 , indicando que todos os sítios disponíveis para a adsorção são consumidos rapidamente. A Figura 53 (b) mostra a medida de detecção de O_3 a 100°C. Assim como para a temperatura de operação de 50°C, o sensor de rGO_Sigma já apresenta uma saturação na primeira exposição da menor concentração de gás. Além disso, pode-se notar que com o aumento da temperatura de operação o sensor não apresenta uma recuperação completa. Isso mostra que nessa temperatura de operação não ocorre a dessorção do O_3 no tempo de medida (15 min). Quando a temperatura de operação é aumentada para 150°C, Figura 53 (c), o sensor torna-se sensível as diferentes concentrações de gás ozônio. Contudo, o sensor ainda não apresenta uma recuperação completa. A Figura 53 (d) apresenta a resposta (%) dos sensores operando em 50°C, 100°C e 150°C quando exposto a 450 ppb de ozônio. Podemos observar que com o aumento da temperatura de operação aumenta também a resposta do sensor. Os melhores resultados para o sensor de rGO_Sigma, portanto, foram obtidos em temperaturas de operação de 150°C. A resposta do sensor varia de aproximadamente 2% a 6% para temperaturas entre 50 a 150°C, respectivamente.

O sensor a base do rGO_266, possui uma resistência entre 100-200 Ω e dentro das condições de concentração (250 – 850 ppb) e temperatura de operação (50-150°C) utilizadas, a amostra não apresentou sensibilidade ao gás ozônio. Quando foi aumentada a fluência do laser para retirar camadas de rGO do sensor seguida por um tratamento térmico em 400°C por 1h com taxa de 10°C/min, foi possível obter um sensor com uma resistência de 1M Ω . O sensor de rGO_266 com essa resistência apresentou certa sensibilidade ao gás ozônio. Contudo, essa resistência difere significativamente das demais amostras e não sendo, portanto, passível de ser comparada com as outras amostras. Dessa forma, as propriedades sensoras de filmes de rGO reduzidos a laser necessitam de uma melhor investigação.

Figura 53 - Detecção de gás O_3 utilizando o sensor de rGO_Sigma. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.

A Figura 54 mostra as medidas de detecção de diferentes concentrações do gás O_3 (250 a 850 ppb) em diferentes temperaturas para um sensor de rGO/ZnO obtido pela metodologia 1 e a resposta (%) do sensor para cada temperatura quando exposto a 450 ppb. A Figura 54 (a) apresenta a medida de detecção do gás ozônio em 50°C. Assim como ocorre para o rGO_Sigma, o sensor apresenta uma saturação logo na menor exposição do gás e um aumento na concentração não apresenta uma influência no sensor. Podemos observar que aumentando a temperaturas de operação para 100°C e 150°C [Figura 54 (b) e (c)] o sensor ainda apresenta uma saturação na menor concentração de gás, contudo o sensor começa a sofrer uma degradação irreversível causada pelo processo de ozonização. É bem conhecido que o ozônio é utilizado para re-oxidação a superfície do GO pela introdução de grupos funcionais oxigenados nas folhas de GO. Esse processo de ozonização possui dois estágios que inclui a oxidação das folhas de GO (estágio I) e a decomposição do material (estágio II)⁹⁶. Assim, uma exposição sucessiva do rGO ao gás ozônio causa uma reação permanente de degradação das propriedades condutivas do sensor conduzindo a uma recuperação incompleta.

Quanto maior a temperatura de operação maior a degradação sofrida pela amostra, o que está de acordo com o fato de o processo de ozonólise ser termicamente ativado. A Figura 54 (d) apresenta a resposta (%) do sensor obtido pela metodologia 1 para diferentes temperaturas de operação quando exposto a 450 ppb de ozônio. Para este sensor, o aumento da temperatura de operação diminui a resposta do sensor (%). A resposta do sensor varia de aproximadamente 8% para 5% para temperaturas entre 50 a 150°C, respectivamente. Assim, os sensores de rGO/ZnO produzidos pela metodologia 1 operam melhor em baixas temperaturas. Contudo, não é possível identificar diferentes concentrações de ozônio por esse sensor.

Figura 54 - Detecção de gás O₃ utilizando o sensor de rGO/ZnO preparado pela metodologia 1. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.

A Figura 55 mostra as medidas de detecção de diferentes concentrações do gás O₃ (250 a 850 ppb) em diferentes temperaturas para um sensor de r(GO/ZnO) obtido pela metodologia 2 e a resposta (%) do sensor para cada temperatura quando exposto a 450 ppb. Diferente dos outros sensores testados neste trabalho, o sensor produzido pela metodologia 2 não apresentou sensibilidade abaixo de 100°C. Além disso, o sensor produzido por esta metodologia apresenta um comportamento do tipo n, diferentemente do do comportamento

tipo p esperado. Esse comportamento sugere que as nanopartículas de ZnO estão dominando a interação com o gás, já que o ZnO apresenta um comportamento do tipo n. A Figura 55 (a) apresenta a detecção de gás do sensor em 100°C. Podemos observar que assim os demais sensores discutidos, o sensor preparado pela metodologia 2 apresenta uma saturação com a menor concentração de ozônio. Além disso, nessa temperatura o sensor não apresenta recuperação quando cessado a exposição ao gás. Quando aumentamos a temperatura para 150°C, Figura 55(b), o sensor ainda continua sem sensibilidade à diferentes concentrações de gás, mas ela apresenta uma completa recuperação. A Figura 55 (c) apresenta a resposta (%) do sensor obtido pela metodologia 2 para diferentes temperaturas de operação quando exposto a 450 ppb de ozônio. Podemos observar que quando aumentamos a temperatura a resposta do sensor apresenta uma redução significativa. Na temperatura de trabalho de 50% o sensor apresenta uma resposta de aproximadamente 20% e diminui para aproximadamente 8% quando a temperatura aumenta para 150°C.

Com isso, podemos concluir que as metodologias que empregam redução a laser apresentam maiores respostas (%) em baixas temperaturas de operação. Contudo, a sensibilidade ao ozônio em diferentes concentrações e a recuperação completa dos sensores precisam ser melhoradas nesses sensores.

Figura 55 - Detecção de gás O₃ utilizando o sensor de r(GO/ZnO) preparado pela metodologia 2 (a) 100°C, (b) 5°C, (c) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.

A Figura 56 mostra as medidas de detecção de diferentes concentrações do gás O_3 (250 a 1050 ppb) em diferentes temperaturas para um sensor de $(rGO)_s/ZnO$ obtido pela metodologia 3 e a resposta (%) do sensor para cada temperatura quando exposto a 450 ppb. Para a temperatura de operação de $50^\circ C$, Figura 56 (a), o sensor pela metodologia 3 também apresenta uma saturação na menor concentração de ozônio como as demais amostras e apresenta uma recuperação incompleta indicando que nessa temperatura não ocorre dessorção do O_3 . Quando aumentamos a temperatura para $100^\circ C$, Figura 56 (b), o sensor apresenta uma completa recuperação e começa a apresentar uma leve sensibilidade as diferentes concentrações de ozônio exposta. Para a temperatura de $150^\circ C$, Figura 56 (c), essa sensibilidade a diferentes concentrações de ozônio fica mais evidente, contudo, o sensor não apresenta uma recuperação completa. A Figura 56 (d) apresenta a resposta (%) para diferentes temperaturas quando o sensor é exposto a 450 ppb de ozônio. Pode-se observar que assim como para o sensor da metodologia 1, o aumento da temperatura diminui a resposta do sensor. A resposta para este sensor varia de aproximadamente 14% a 5%. Para esta metodologia, menores temperatura de operação produz maiores resposta (%), mas não apresenta sensibilidade a diferentes concentrações de ozônio. Temperaturas maiores começam a apresentar uma sensibilidade as diferentes concentrações do gás, mas reduzem a resposta do sensor.

A Figura 57 apresenta a resposta (%) em função da temperatura para todos os sensores testados. Em $50^\circ C$ o sensor que apresenta a maior resposta é o produzido pela metodologia 3. Enquanto o sensor da metodologia 2 nem apresentou sensibilidade nessa temperatura de operação. Contudo, quando aumentamos a temperatura para $100^\circ C$, o sensor com a melhor resposta é o utilizando a metodologia 2. A resposta do rGO_Sigma aumentou de aproximadamente 2% para 4% e os sensores da metodologia 1 e 3 tiveram uma redução na resposta. Em $150^\circ C$, a resposta do sensor de rGO_Sigma e da metodologia 1 aumentaram enquanto os sensores da metodologia 2 e 3 diminuíram.

Entre todos os sensores testados, o que apresenta uma melhor resposta ao gás ozônio é o sensor de nanocompósito produzido pela metodologia 2 operando em $100^\circ C$. Contudo, nessas condições, esse sensor não apresenta sensibilidade a diferentes concentrações de ozônio e nem recuperação após cessado a exposição ao gás. Com isso, um estudo para otimizar as propriedades sensoras como sensibilidade a diferentes concentrações, recuperação do sensor e diminuição da temperatura de operação é necessário. Em comparação ao rGO

puro, os sensores a base de nanocompósitos apresentaram uma maior resposta em todas as temperaturas.

Figura 56 - Detecção de gás O_3 utilizando o sensor de (rGO)s/ZnO preparado pela metodologia 3. (a) 50°C, (b) 100°C, (c) 150°C e (d) resposta (%) dos sensores nas temperaturas medidas.

Figura 57 - Resposta (%) dos sensores de gás em diferentes temperaturas de operação quando exposto a 450 ppb.

6. Conclusão

Através dos dados de caracterização estrutural pode-se concluir que foi possível a síntese do GO pelo método de Hummers modificado. A medida de AFM mostraram que o material obtido apresenta tipicamente um número de folhas empilhadas de aproximadamente 3 a 7 folhas com comprimento médio de $2,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e largura média de $1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$. A análise dos espectros Raman mostrou uma diminuição na densidade de defeitos (I_D/I_G) após a redução dos filmes de GO expostos a radiação ultravioleta e após uma segunda redução, agora com radiação infravermelho, houve também uma diminuição na densidade de defeitos. Observou-se também um aumento significativo na formação de níveis sp^2 na estrutura em relação a redução com radiação UV e radiação UV/IR. Isso indica que a exposição do filme de rGO a uma radiação IR aumenta significativamente a restauração dos domínios sp^2 do material. Os resultados de XPS mostraram que houve uma redução quase completa do oxigênio nos filmes rGO, restando apenas uma concentração residual de 4,7% e 3,1% após a primeira e segunda redução, respectivamente. Dos grupos funcionais oxigenados presentes nos filmes, houve redução mais significativa no grupo C-O, pois a energia necessária para a quebra de suas ligações é menor. Com isso, pode-se concluir que o método de redução assistida por laser foi utilizado com sucesso na redução de filmes GO.

Através de um estudo dos parâmetros fluência e velocidade de varredura do laser, foi possível otimizar o processo de redução à laser no UV. As condições que apresentaram uma menor densidade de defeitos (I_D/I_G) e maior restauração dos domínios sp^2 (I_{2D}/I_G) foram aquelas de fluência de 100 mJ/cm^2 e velocidade de 14 mm/s .

Através de medidas de DRX e Raman pode-se concluir que foi possível a obtenção das nanopartículas de ZnO sem a presença de nenhuma impureza. Pelas medidas de MEV foi identificado que as nanopartículas possuem morfologias quase esféricas com tamanho médio de 65 nm .

Para a produção dos nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO) com óxido de zinco (ZnO), foram utilizados três métodos diferentes. Resultados de espectroscopia Raman e MEV indicam que o filme do nanocompósito da metodologia 1 e 3 apresentam uma distribuição mais homogênea das nanopartículas de ZnO sob a superfície do rGO. Pela metodologia 3, as nanopartículas estão distribuídas pela superfície e internamente nas folhas de rGO. O filme obtido pela metodologia 2 apresenta a formação de aglomerados de nanopartículas sobre a superfície do filme de rGO e algumas regiões apenas de rGO puro.

Os filmes de rGO_266, rGO_Sigma e dos nanocompósitos foram estudados para detecção do gás ozônio. Dentro das condições de temperatura e concentração de ozônio estudadas, o filme de rGO_266 puro não apresentou sensibilidade quando exposto ao gás. Os sensores a base de rGO_Sigma e dos nanocompósitos produzidos pelas três metodologias apresentaram sensibilidade ao gás ozônio. Com exceção da metodologia 2, todos os demais sensores mostraram um comportamento do tipo p quando exposto a um gás oxidante, o que está de acordo com a literatura. O sensor produzido pela metodologia 2 apresentou um comportamento do tipo n, sugerindo que as nanopartículas de ZnO estão dominando a interação do sensor com o gás. Todos os sensores mostraram uma saturação na menor concentração de gás em baixas temperaturas. Além disso, os sensores apresentaram uma degradação causada pelo processo de ozonização. Entre os sensores estudados, o que apresentou uma maior resposta (%) ao gás ozônio foi o produzido pelo nanocompósito da metodologia 2. Contudo, essa amostra não apresentou um processo de recuperação adequado.

7. Perspectivas Futuras

A continuidade desse trabalho envolve a preparação e otimização do processo de fabricação de sensores a partir da metodologia 2, com o objetivo de se obter um material mais homogêneo e sensível ao gás O_3 . Adicionalmente, esses nanocompósitos devem ser avaliados quanto à sua capacidade de detecção de outros gases poluentes como NH_3 , H_2S , e NO_2 . Finalmente, deseja-se também estudar a influência da umidade do ar nas propriedades sensoras desses materiais, haja vista a alta influência que a umidade do ar pode ter sobre a sensibilidade à gases de materiais que operam em temperaturas próximas de $100^\circ C$.

Referências

1. Wan, Z. *et al.* Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser. *Carbon N. Y.* **141**, 83–91 (2019).
2. Arul, R. *et al.* The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement. *Carbon N. Y.* **99**, 423–431 (2016).
3. Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L. & Novoselov, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1459–1476 (2012).
4. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).
5. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3210–3228 (2012).
6. Ghadim, E. E. *et al.* Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. *Appl. Surf. Sci.* **301**, 183–188 (2014).
7. Seekaew, Y., Phokharatkul, D., Wisitsoraat, A. & Wongchoosuk, C. Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 357–363 (2017).
8. Donarelli, M. & Ottaviano, L. 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene. *Sensors (Basel)*. **18**, (2018).
9. Kumar, N., Srivastava, A. K., Patel, H. S., Gupta, B. K. & Varma, G. Das. Facile synthesis of ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ Gas sensing applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1912–1923 (2015).
10. Alrammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., Sorli, B. & Habchi, R. A review on flexible gas sensors: From materials to devices. *Sensors Actuators, A Phys.* **284**, 209–231 (2018).
11. Dey, A. Materials Science & Engineering B Semiconductor metal oxide gas sensors : A review. *Mater. Sci. Eng. B* **229**, 206–217 (2018).
12. Jeong, S. Y., Kim, J. S. & Lee, J. H. Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction. *Adv. Mater.* **32**, 1–47 (2020).
13. Jayachandiran, J., Raja, A., Arivanandhan, M., Jayavel, R. & Nedumaran, D. A facile synthesis of hybrid nanocomposites of reduced graphene oxide/ZnO and its surface modification characteristics for ozone sensing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 3074–3086 (2018).
14. Galstyan, V., Comini, E., Kholmanov, I., Faglia, G. & Sberveglieri, G. Reduced graphene oxide/ZnO nanocomposite for application in chemical gas sensors. *RSC Adv.* **6**, 34225–34232 (2016).
15. Abideen, Z. U., Kim, J. H., Mirzaei, A., Kim, H. W. & Kim, S. S. Sensing behavior to ppm-level gases and synergistic sensing mechanism in metal-functionalized rGO-loaded ZnO nanofibers. *Sensors Actuators, B Chem.* **255**, 1884–1896 (2018).

16. Wan, Z. *et al.* Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser. *Carbon N. Y.* **141**, 83–91 (2019).
17. Yang, C. R., Tseng, S. F. & Chen, Y. T. Laser-induced reduction of graphene oxide powders by high pulsed ultraviolet laser irradiations. *Appl. Surf. Sci.* **444**, 578–583 (2018).
18. Cooper, D. R. *et al.* Experimental Review of Graphene. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, 1–56 (2012).
19. Stobinski, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195**, 145–154 (2014).
20. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* **53**, 38–49 (2013).
21. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
22. Chen, J., Li, Y., Huang, L., Li, C. & Shi, G. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon N. Y.* **81**, 826–834 (2015).
23. Hummers, W. S.; Offeman, R. & E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **208**, 1937 (1957).
24. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
25. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
26. Voiry, D. *et al.* High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. **353**, 1430–1433 (2016).
27. Larciprete, R. *et al.* Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide. 17315–17321 (2011). doi:10.1021/ja205168x
28. Mcallister, M. J. *et al.* Expansion of Graphite. *Society* **19**, 4396–4404 (2007).
29. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* **2**, 463–470 (2008).
30. Zhou, M. *et al.* Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. 6116–6120 (2009). doi:10.1002/chem.200900596
31. Williams, G., Seger, B. & Kamt, P. V. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* **2**, 1487–1491 (2008).
32. Cote, L. J., Cruz-Silva, R. & Huang, J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11027–11032 (2009).
33. Zhou, Y. *et al.* Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing. *Adv. Mater.* **22**, 67–71 (2010).
34. Lin, J. *et al.* Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat.*

- Commun.* **5**, 5–12 (2014).
35. Iacopino, D. *et al.* Visible laser scribing fabrication of porous graphitic carbon electrodes: Morphologies, electrochemical properties, and applications as disposable sensor platforms. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 3279–3288 (2020).
 36. Chang, H. W., Tsai, Y. C., Cheng, C. W., Lin, C. Y. & Wu, P. H. Reduction of graphene oxide in aqueous solution by femtosecond laser and its effect on electroanalysis. *Electrochem. commun.* **23**, 37–40 (2012).
 37. Kasischke, M., Maragkaki, S., Volz, S., Ostendorf, A. & Gurevich, E. L. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses. *Appl. Surf. Sci.* **445**, 197–203 (2018).
 38. Antonelou, A., Sygellou, L., Vrettos, K., Georgakilas, V. & Yannopoulos, S. N. Efficient defect healing and ultralow sheet resistance of laser-assisted reduced graphene oxide at ambient conditions. *Carbon N. Y.* **139**, 492–499 (2018).
 39. Barros, B. S., Barbosa, R., Dos Santos, N. R., Barros, T. S. & Souza, M. A. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorg. Mater.* **42**, 1348–1351 (2006).
 40. He, G., Cai, J. H. & Ni, G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method. *Mater. Chem. Phys.* **110**, 110–114 (2008).
 41. Borysiewicz, M. A. ZnO as a functional material, a review. *Crystals* **9**, (2019).
 42. Ta, H. Q. *et al.* Graphene-like ZnO: A mini review. *Crystals* **6**, 1–17 (2016).
 43. Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, (2004).
 44. Shuai, W. *et al.* Composite structure of ZnO films coated with reduced graphene oxide: Structural, electrical and electrochemical properties. *J. Semicond.* **39**, (2018).
 45. Sánchez, C. *et al.* Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). *Phys. B Condens. Matter* **405**, 3679–3684 (2010).
 46. Pechini, M. P. Method of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat. *US Pat.* 3,330,697 (1967).
 47. Korotcenkov, G. & Cho, B. K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey). *Sensors Actuators, B Chem.* **188**, 709–728 (2013).
 48. Bochenkov, V. E. & Sergeev, G. B. Preparation and chemiresistive properties of nanostructured materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **116**, 245–254 (2005).
 49. Yamazoe, N. & Shimano, K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **128**, 566–573 (2008).
 50. Zhang, J., Qin, Z., Zeng, D. & Xie, C. screening , preparation , and integration. 10–13 (2017). doi:10.1039/c6cp07799d
 51. Korotcenkov, G. & Cho, B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors Actuators, B Chem.* **244**, 182–210 (2017).
 52. Lin, T., Lv, X., Hu, Z., Xu, A. & Feng, C. *Semiconductor metal oxides as*

chemoresistive sensors for detecting volatile organic compounds. Sensors (Switzerland) **19**, (2019).

53. Franke, M. E., Koplin, T. J. & Simon, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? *Small* **2**, 36–50 (2006).
54. Staerz, A. *et al.* The oxidizing effect of humidity on WO₃ based sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **237**, 54–58 (2016).
55. Walker, J. M., Akbar, S. A. & Morris, P. A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **286**, 624–640 (2019).
56. Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. & Yamazoe, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors Actuators B. Chem.* **3**, 147–155 (1991).
57. Lu, F., Liu, Y., Dong, M. & Wang, X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. *Sensors Actuators, B Chem.* **66**, 225–227 (2000).
58. Tamaki, J. *et al.* Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2207–2210 (1994).
59. Vuong, D. D., Sakai, G., Shimanoe, K. & Yamazoe, N. Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application. *Sensors Actuators, B Chem.* **103**, 386–391 (2004).
60. Liu, H., Gong, S. P., Hu, Y. X., Liu, J. Q. & Zhou, D. X. Properties and mechanism study of SnO₂ nanocrystals for H₂S thick-film sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **140**, 190–195 (2009).
61. Barsan, N. & Weimar, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceramics* **7**, 143–167 (2001).
62. Bârsan, N. & Weimar, U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, (2003).
63. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. & Gao, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* **10**, 2088–2106 (2010).
64. Qi, Q. *et al.* Electrical response of Sm₂O₃-doped SnO₂ to C₂H₂ and effect of humidity interference. *Sensors Actuators, B Chem.* **134**, 36–42 (2008).
65. Galstyan, V., Comini, E., Baratto, C., Faglia, G. & Sberveglieri, G. Nanostructured ZnO chemical gas sensors. *Ceram. Int.* **41**, 14239–14244 (2015).
66. Guo, W. *et al.* Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology. *Sensors Actuators, B Chem.* **166–167**, 492–499 (2012).
67. Catto, A. C. *et al.* An easy method of preparing ozone gas sensors based on ZnO nanorods. *RSC Adv.* **5**, 19528–19533 (2015).
68. Li, Z. *et al.* Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. *Mater. Horizons* **6**, 470–506 (2019).

69. Hosseini, Z. S., Iraj, A. & Mortezaali, A. Sensors and Actuators B : Chemical Room temperature H₂S gas sensor based on rather aligned ZnO nanorods with flower-like structures. *Sensors Actuators B. Chem.* **207**, 865–871 (2015).
70. Mani, G. K. & Rayappan, J. B. B. A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film. *Sensors Actuators, B Chem.* **183**, 459–466 (2013).
71. Xiao, Z. *et al.* Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **274**, 235–267 (2018).
72. Yoon, H. J. *et al.* Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors Actuators, B Chem.* **157**, 310–313 (2011).
73. Hwang, S. *et al.* Chemical vapor sensing properties of graphene based on geometrical evaluation. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1017–1022 (2012).
74. Wang, J., Kwak, Y., Lee, I. Y., Maeng, S. & Kim, G. H. Highly responsive hydrogen gas sensing by partially reduced graphite oxide thin films at room temperature. *Carbon N. Y.* **50**, 4061–4067 (2012).
75. Zhou, Y. *et al.* Study on gas sensing of reduced graphene oxide/ZnO thin film at room temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* **240**, 870–880 (2017).
76. Brunet, J. *et al.* Physical and chemical characterizations of nanometric indigo layers as efficient ozone filter for gas sensor devices. *Thin Solid Films* **520**, 971–977 (2011).
77. Gaddari, A. *et al.* A novel way for the synthesis of tin dioxide sol-gel derived thin films: Application to O₃ detection at ambient temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* **176**, 811–817 (2013).
78. Longo, A. *et al.* Graphene oxide prepared by graphene nanoplatelets and reduced by laser treatment. *Nanotechnology* **28**, (2017).
79. Bhaumik, A. & Narayan, J. Conversion of p to n-type reduced graphene oxide by laser annealing at room temperature and pressure. *J. Appl. Phys.* **121**, (2017).
80. Bhaskaram, D. S. & Govindaraj, G. Carrier Transport in Reduced Graphene Oxide Probed Using Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **122**, 10303–10308 (2018).
81. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
82. Beams, R., Gustavo Cançado, L. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, (2015).
83. Vollebregt, S., Ishihara, R., Tichelaar, F. D., Hou, Y. & Beenakker, C. I. M. Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. *Carbon N. Y.* **50**, 3542–3554 (2012).
84. Claramunt, S. *et al.* The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10123–10129 (2015).
85. López-Díaz, D. *et al.* Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: The effect of the chemical composition. *Coatings* **10**, (2020).
86. Jorio, A. *et al.* Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different

Excitation Energies. 3190–3196 (2011). doi:10.1021/nl201432g

87. Lo, D., Lo, M., Garc, J. L. & Vela, M. M. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.7b06236
88. Cañado, L. G. *et al.* General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
89. Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S. & Li Bassi, A. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
90. Cerqueira, M. F. *et al.* Raman study of insulating and conductive ZnO:(Al, Mn) thin films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **212**, 2345–2354 (2015).
91. Phan, T. L., Vincent, R., Cherns, D., Nghia, N. X. & Ursaki, V. V. Raman scattering in Me-doped ZnO nanorods (Me = Mn, Co, Cu and Ni) prepared by thermal diffusion. *Nanotechnology* **19**, (2008).
92. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. 1–11 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.165202
93. Dupin, J., Gonbeau, D., Levasseur, A., Cedex, P. & Cedex, T. Systematic XPS studies of metal oxides , hydroxides and peroxides. 1319–1324 (2000).
94. Park, H. J. *et al.* Highly flexible, mechanically stable, and sensitive NO₂ gas sensors based on reduced graphene oxide nanofibrous mesh fabric for flexible electronics. *Sensors Actuators, B Chem.* **257**, 846–852 (2018).
95. Lu, G., Ocola, L. E. & Chen, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* **20**, 445502 (2009).
96. Yang, F. *et al.* RSC Advances The role of ozone in the ozonation process of graphene oxide : oxidation or decomposition ? †. 58325–58328 (2014). doi:10.1039/c4ra08750j