

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Vinícius Ornelas da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS A BASE DE NANOMATERIAIS
DE CARBONO PARA SENSORIAMENTO DE CO₂**

Belo Horizonte
2023

Vinícius Ornelas da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS A BASE DE NANOMATERIAIS
DE CARBONO PARA SENSORIAMENTO DE CO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada e Interdisciplinar.

Orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
Coorientadora: Dra. Natália Pereira Rezende

Belo Horizonte
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586d Silva, Vinícius Ornelas da.
Desenvolvimento de dispositivos a base de nanomateriais de carbono para
sensoriamento de CO₂ / Vinícius Ornelas da Silva. – 2023.
104 f. : il.

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda.
Coorientadora: Natália Pereira Rezende.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 94-102.

1. Nanomateriais. 2. Nanotubos de carbono. 3. Sensores de gás. 4. Dióxido
de carbono. 5. Gás natural. I. Título. II. Lacerda, Rodrigo Gribel. III. Rezende,
Natália Pereira. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de
Física.

CDU – 620.3 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 691ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR VINÍCIUS ORNELAS DA SILVA, orientado pelo professor Rodrigo Gribel Lacerda e coorientado pela doutora Natália Pereira Rezende, para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 9 horas de primeiro de fevereiro de 2023, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Rodrigo Gribel Lacerda** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Natália Pereira Rezende** (Coorientadora - Departamento de Física/UFMG), **Juan Carlos González Pérez** (Departamento de Física/UFMG) e **Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni** (Departamento de Física/UFMG), para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **VINÍCIUS ORNELAS DA SILVA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Desenvolvimento de dispositivos a base de nanomateriais de carbono para sensoriamento de CO₂”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 01 de fevereiro de 2023.

Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Dra. Natália Pereira Rezende
Coorientadora do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Juan Carlos González Pérez
Departamento de Física/UFMG

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Departamento de Física/UFMG

Candidato: Vinícius Ornelas da Silva



Documento assinado eletronicamente por **Juan Carlos Gonzalez Perez, Professor do Magistério Superior**, em 01/02/2023, às 16:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Gribel Lacerda, Coordenador(a)**, em 01/02/2023, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 01/02/2023, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Natália Pereira Rezende, Usuária Externa**, em 02/02/2023, às 11:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinícius Ornelas da Silva, Usuário Externo**, em 02/02/2023, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2056320** e o código CRC **632C8DC2**.

Agradecimentos

Na “escola da vida” aprendi que não realizamos nada totalmente sozinhos. Como já dizia a canção de Raul, “Sonho que se sonha só, é só um sonho que se sonha só. Mas, sonho que se sonha junto é realidade!”. Portanto, muitas pessoas contribuíram para a realização desse projeto. Deixo aqui registrado meu agradecimento especial ao professor Rodrigo Gribel, que me deu a oportunidade de trabalhar desde a iniciação científica no Laboratório de Nanomateriais de carbono da UFMG, por acreditar no meu trabalho e por todo apoio durante esses anos. Um agradecimento especial a Dra. Natália Pereira, por toda ajuda durante os “perrengues” sofridos ao longo do projeto, por valorizar meu trabalho e também pela amizade. Estendo os agradecimentos especiais aos professores Leonardo Campos e Myriano Henriques, Dr. Tiago Campolina, Dra. Cíntia Lima, Dr. Thiago Cunha, Dra. Raíssa Guerra e Dr. Cláudio Laudadres, por serem “peças” fundamentais da equipe do projeto. Agradeço ao Luiz Augusto e demais membros do CENPES que nos ajudaram na parceria do projeto com a Petrobras. Não posso deixar de agradecer a toda minha família por todo apoio, não somente durante o percurso do mestrado, mas pelo apoio em cada passo dado até os dias de hoje. Em especial, meus pais Deraldo e Ivone, e meus irmãos Victor, Mariana e Yasmin. Agradeço a minha esposa Letícia Menezes, a principal “culpada” por eu ter ingressado no curso de Física da UFMG, e pelo apoio pra sempre seguir em frente. Estendo os agradecimentos a todos os amigos do laboratório e colegas de curso. Com isso, deixo aqui meus sinceros agradecimentos a todos. Agradeço ao departamento de Física da UFMG, LCPNANO e ao centro de pesquisa CTNano-UFMG. Agradeço igualmente as agências financiadoras: PETROBRAS, FAPEMIG, CAPES, CNPQ e INCT.

*O ontem é história, o amanhã é um mistério, mas
hoje é uma dádiva, por isso chama-se presente.*

Mestre Oogway.

Resumo

Um dos desafios tecnológicos e industriais gerados após a descoberta do pré-sal, é a detecção de gás carbônico (CO_2) presente no gás natural (GN). Tal contaminante (CO_2) é um possível causador de corrosão interna das instalações de petróleo e gás natural. Além disso, para comercialização em território nacional, faz-se necessário garantir a qualidade do gás natural processado com requisitos mínimos deste contaminante, de tal forma que atenda as especificações técnicas de acordo com as legislações. Contudo, existe séria dificuldade no desenvolvimento de sensores apropriados à detecção de CO_2 , em decorrência de tratar-se de um gás com alto grau corrosivo e que precisa ser detectado em ambiente de alta pressão. Portanto, existe a necessidade de desenvolvimento de um sensor com material resistente ao ambiente corrosivo, e que apresente fácil integração a cadeia de produção. Tendo em vista essa motivação, este projeto teve como objetivo suprir a demanda da Petrobras em obter sensores com tamanho compacto, resposta rápida e seletiva para detecção do contaminante CO_2 em gás natural.

Estudos recentes mostram o grande potencial dos nanomateriais de carbono para aplicação como sensores devido às suas propriedades elétricas, ópticas e estruturais. Com isso, as atividades desenvolvidas durante este projeto envolvem a produção, bem como a caracterização elétrica do nanodispositivo em atmosfera de CO_2 . Neste trabalho, será apresentado a confecção dos nanodispositivos utilizando a tinta de nanotubos funcionalizada e o sistema de caracterização elétrica desenvolvido exclusivamente para simulação em ambiente relevante. Serão apresentados os experimentos desde as primeiras detecções de CO_2 em ambiente argônio, a detecção de CO_2 em ambiente de metano (CH_4) e finalmente a detecção de CO_2 em ambiente de gás natural o qual se aproxima de uma aplicação real. Resultados obtidos de medidas da resposta do sensor em tempo real, durante a detecção de CO_2 em ambiente de GN, indicaram que o sensor é capaz de detectar uma ampla faixa de concentrações (0 - 100%) com tempo de 10min entre medidas, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Por meio de diversos ensaios, demonstraremos que o sensor permanece estável e com um tempo de vida superior a 8 meses. Apresentaremos também, o teste feito com mais de 2000 medidas de concentrações de CO_2 aplicadas de forma aleatória, obtendo como resposta do sensor curvas capazes de distinguir as concentrações aplicadas sem saturação do sensor. Uma abordagem utilizando *Machine Learning* será apresentada no intuito de realizar a calibração e estimativa das concentrações através das medidas realizadas pelo sensor. Para finalizar o trabalho,

propostas do mecanismo de detecção do CO₂ serão discutidas. Sendo assim, o sensor de CO₂ proposto neste trabalho apresenta a possibilidade de produção escalável e integração a cadeia de produção para monitoramento da qualidade do gás natural.

Palavras-chave: nanomateriais de carbono, nanotubos de carbono, tinta de nanotubos, sensor de gás, CO₂, dióxido de carbono, gás natural.

Abstract

One of the technological and industrial challenges generated after the pre-salt discovery is the detection of carbon dioxide (CO_2) present in natural gas (NG). This contaminant (CO_2) is a possible cause of internal corrosion in oil and natural gas installations. Moreover, for distribution in the national territory, is necessary to guarantee the quality of the natural gas processed with minimum requirements of this contaminant, insomuch that they meet the technical specifications following with the legislation. However, it is difficult to develop sensors for detecting CO_2 , as is a highly corrosive gas, that needs to be detected in a high-pressure environment. Therewith, is necessary to develop a sensor with a material resistant to the corrosive environment, and which presented uncomplicated integration into the production chain. Because of this motivation, this project aimed to meet Petrobras demand for sensors with a compact size, quick and selective response for the detection of the contaminant CO_2 in natural gas.

Recent studies indicate the great potential of carbon nanomaterials for the application as sensors because of their electrical, optical, and structural properties. The activities developed during this project involve the production and the electrical characterization of the nanodevice in the atmosphere of CO_2 . In this work, manufacturing nanodevices using functionalized nanotube ink and the electrical characterization system developed only for simulation in a relevant environment will be presented. We will show from the first detections of CO_2 in an argon environment, the detection of CO_2 in a methane environment (CH_4), and finally the detection of CO_2 in a natural gas environment, which is approximately from a real application. Results obtained from measurements of the sensor response in real-time, during the detection of CO_2 in a NG environment, tested to be a sensor capable of detecting a wide range of concentrations (0 - 100%) with a time of 10min between measurements, at room temperature and atmospheric pressure. Through several tests, we demonstrate that the sensor remains stable and with a lifetime of over 8 months. We will also present the test carried out with over 2000 measurements of concentrations of CO_2 applied randomly, getting a sensor response curves capable of distinguishing the applied concentrations without sensor saturation. An approach using Machine Learning will be presented to perform the calibration and estimated of the concentrations through the measurements performed by the sensor. To complete the work, the proposals for the detection mechanism of CO_2 will be valid. Therefore, this work presents a CO_2 sensor with the possibility of scalable production and

integration into the production chain for monitoring the quality of natural gas.

Keywords: carbon nanomaterials, carbon nanotubes, nanotube ink, gas sensor, CO₂, carbon dioxide, natural gas.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Nanotubos de Carbono	16
2.1.1	Crescimento via deposição química na fase de vapor	18
2.1.2	Funcionalização dos nanotubos de carbono	20
2.2	Sensores de CO₂	22
2.2.1	Cromatografia gasosa	22
2.2.2	Sensores infravermelho	24
2.2.3	Sensores de óxidos semicondutores	26
2.2.4	Sensores eletroquímicos	27
2.2.5	Revisão literária de sensores de CO ₂	29
2.3	Aprendizado de máquina (Machine Learning)	34
2.3.1	Escolha do algoritmo de aprendizado	35
2.3.2	Algoritmo Árvore de Decisão	37
2.3.3	Algoritmo <i>Random Forest</i>	39
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
3.1	Produção dos nanotubos funcionalizados	40
3.2	Preparação e produção dos sensores	41
3.3	Sistema de medidas elétricas	43
3.3.1	Configuração em ambiente de argônio	43
3.3.2	Configuração em ambiente de CH ₄	44
3.3.3	Configuração em ambiente de Gás Natural	44
3.3.4	Software de coleta e controle de medidas	47
4	DETECÇÃO DE CO₂	49
4.1	Caracterização elétrica em ambiente de argônio	49
4.1.1	Medidas do sensor produzido com tinta de nanotubos padrão	49
4.1.2	Teste com diferentes materiais	53
4.2	Medidas CO₂ em ambiente de CH₄	56
4.3	Detecção de CO₂ em Gás Natural	58
4.3.1	Caracterização elétrica do elemento sensível	58
4.3.2	Determinação do tempo de exposição aos gases	60

4.3.3	Faixa de operação	62
4.3.4	Recuperação do sensor às condições iniciais	63
4.3.5	Tempo de vida do sensor	64
4.3.6	Reprodutibilidade de dispositivos	65
4.3.7	Efeito de saturação	68
4.3.8	Escolha do algoritmo de análise das concentrações	70
4.3.8.1	<i>Dataset</i>	70
4.3.8.2	Análise por Regressão Linear	71
4.3.8.3	Análise por <i>Machine Learning</i>	73
4.3.9	Calibração do sensor e avaliação das concentrações	75
4.3.9.1	<i>Dataset</i>	76
4.3.9.2	Abordagem por <i>Machine Learning</i>	78
5	MECANISMO DE INTERAÇÃO DO CO₂ COM O SENSOR BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO	81
5.1	Importância da funcionalização	81
5.1.1	Detecção de CO ₂ em dispositivo funcionalizado e não funcionalizado .	83
5.2	Influência da temperatura	84
5.3	Resposta elétrica na presença de CO₂	86
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	91
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICES	103
	APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	104

1 Introdução

A descoberta do pré-sal foi uma das mais importantes no mundo e para o Brasil, representou autossuficiência em relação ao petróleo com redução considerável de importação, além disso, causou impactos tecnológicos, sociais e ambientais. O pré-sal constitui-se em grandes áreas compostas por grandes acumulações de óleo leve de excelente qualidade e alto valor comercial. Essa descoberta colocou o Brasil em uma posição estratégica frente a grande demanda de energia mundial [1]. Tal posição trouxe consigo inúmeros desafios tecnológicos para que se tenha operações com eficiência em águas ultraprofundas (figura 1). Desses desafios, nasceram oportunidades que geraram parcerias, como por exemplo, o Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono e Grafeno (CTNano-UFGM), pioneiro no Brasil na síntese em larga escala de nanotubos de carbono, e a PETROBRAS. Visando tal oportunidade, abriu-se a possibilidade de aplicação e desenvolvimento de nanossensores, a fim de suprir os desafios impostos.

Um desses desafios é o alto teor de CO_2 presente nos poços, uma vez que o CO_2 é o principal causador do efeito estufa e de corrosão das instalações [2, 3]. Desta forma, faz-se necessário a obtenção de soluções no manejo para que este gás não seja despejado diretamente na atmosfera e não cause problemas nas instalações. Uma das possibilidades é sua reinjeção de volta no poço, o que elevaria a pressão dentro do mesmo, aumentando o volume recuperável de óleo e gás. Para isso, torna-se necessária a separação de CO_2 do gás natural. Assim, foram desenvolvidas plantas de separação, tratamento e manejo dos gases extraídos dos poços [2].

No Brasil, para a comercialização do gás natural, é necessário atender as normas da Portaria N°.104 da ANP, onde é estabelecido a porcentagem limite de contaminantes [4]. Assim, existe todo um processamento do gás natural, até chegar em fase de comercialização. Durante esse processamento, sensores são utilizados em diversos pontos da planta, visando o monitoramento dos níveis de contaminantes. Com isso, tal sensor deve ser resistente a corrosão, suportar as condições de temperatura e pressão do ambiente de trabalho, e apresentar fácil integração a cadeia de produção. Dessa forma, existe então o desafio de escolha do sensor adequado para este ambiente complexo.

Em geral, utilizam-se algumas técnicas como cromatografia gasosa, sensores eletroquímicos e sensores de óxidos semicondutores ou infravermelho (seção 2.2) para a análise de CO_2 e outros componentes presentes no gás natural. Mas, em resumo, devido ao alto custo, baixo tempo de vida útil, necessidade de mão de obra qualificada

e difícil integração a cadeia de produção, esses sensores acabam não atendendo totalmente a demanda exigida. Com isso, existe uma necessidade para sensoriamento de CO_2 por meio de dispositivos que sejam seletivos, pequenos, portáteis, de fácil integração à cadeia de produção e distribuição, e que possam realizar medidas *in situ* e em tempo real.

Estudos recentes mostram que os nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno, possuem enorme potencial em aplicações na área de sensores devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, grande área superficial e resistência à ambientes corrosivos (seção 2.1). Tais características tornam estes materiais candidatos naturais para uma nova plataforma de nanosensores.

Neste trabalho, será discutido o processo de fabricação de um dispositivo a partir da tinta de nanotubos de carbono, os quais são fornecidos pelo CTNano-UFMG. No capítulo 3, serão descritos os processos de produção dos nanotubos, bem como sua funcionalização, preparação da tinta e produção dos dispositivos. Apresenta-se também o sistema construído para caracterização elétrica do dispositivo (seção 3.3), onde foram realizadas as primeiras detecções de CO_2 em ambiente de argônio. Posteriormente, detecções de CO_2 em ambiente de metano (CH_4). E finalmente, simulando o ambiente relevante para detecção de CO_2 especificamente em Gás Natural.

No capítulo 4, inicialmente, será demonstrada a metodologia utilizada para coleta e análise das medidas realizadas, além da caracterização elétrica do elemento sensível na detecção de CO_2 em ambiente inerte de argônio. Diversos experimentos empregando diferentes materiais para fabricação do sensor foram realizados, até a definição da tinta de nanotubos como material padrão para confecção dos nanosensores. Em seguida, a detecção de CO_2 em ambiente de CH_4 , principal elemento que compõe o GN, é apresentada, demonstrando o potencial do sensor. E finalmente medidas em ambiente mais próximas do real, ou seja, detecção de CO_2 em GN, serão apresentadas. Demonstra-se também uma proposta de metodologia para calibração e previsão das concentrações em aplicação real do sensor a partir dos resultados obtidos durante os experimentos de caracterização.

No capítulo 5 apresenta-se os experimentos realizados no intuito de descrever o mecanismo de interação entre o elemento sensível e os gases em questão, a fim de elaborar propostas para o mecanismo de detecção do CO_2 .

Finalmente, apresenta-se a conclusão (Capítulo 6) de todos os experimentos realizados e resultados obtidos, os quais estão sintetizados em uma tabela com as principais características do sensor desenvolvido. É possível verificar a plena capacidade do sensor em realizar a detecção de CO_2 em condições de ambiente mais próximas o possível da realidade em que será empregado. Além disso, são discutidas

as perspectivas para este projeto.

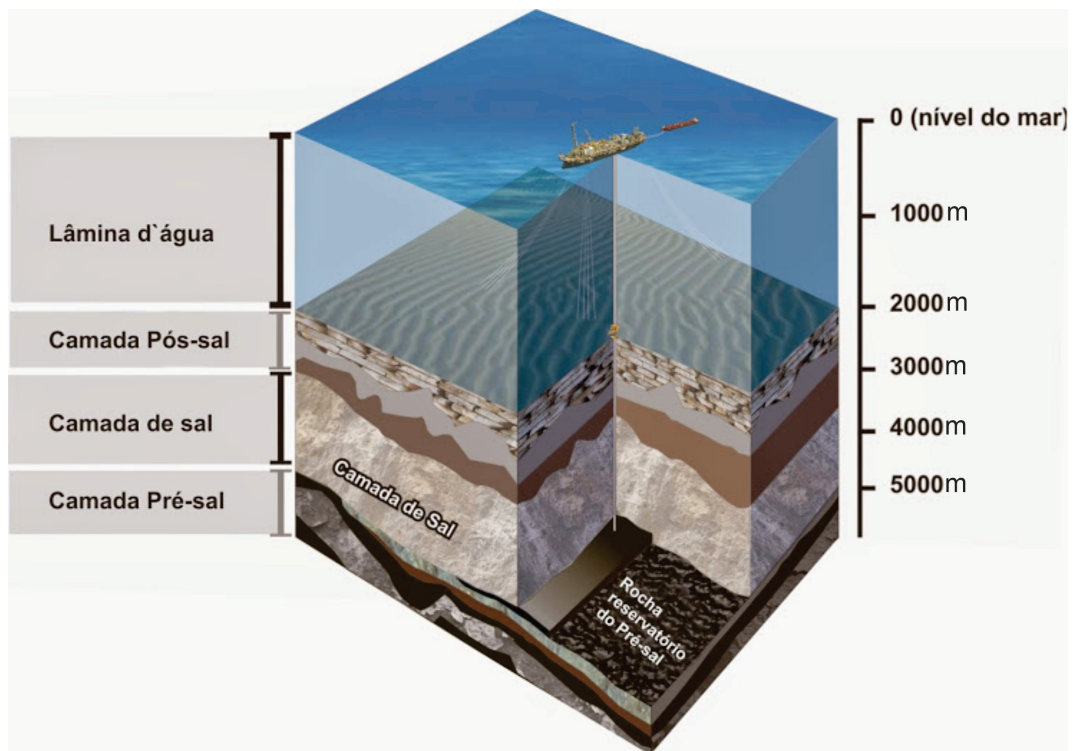


Figura 1 – Imagem demonstrando as camadas e suas respectivas profundidades do nível do mar até a camada do pré-sal. [5]

Essa dissertação foi realizada com base no termo de cooperação entre UFMG e a Petrobras intitulado: “DESENVOLVIMENTO DE NANOSSENSORES A GRAFENO PARA MEDIÇÃO DE FLUIDOS”.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanotubos de Carbono

Desde muito tempo, segmentos da ciência e tecnologia buscam por materiais e dispositivos em escala cada vez menores. Dessa necessidade, vem o grande interesse em pesquisa por nanomateriais. Dentre os nanomateriais, existe a classe dos materiais nanoestruturados de carbono, tais como os nanotubos de carbono e grafeno. Estes materiais de carbono apresentam grande interesse em diversas áreas de conhecimento, que vão desde a física da matéria condensada, química, engenharia, até biomateriais e medicina [6–12]. Com isso, existe uma vasta pesquisa envolvendo materiais nanoestruturados de carbono.

Em 1991, Iijima sintetizou de um tipo de estrutura finita de carbono com morfologia cilíndrica e nanométrica, chamando-a de nanotubo de carbono (NTC) [13]. Como esses materiais possuem diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimento da ordem de microns, tem-se grandes razões de comprimento/diâmetro.

A combinação de fatores como dimensionalidade, estrutura e topologia, faz com que os NTC apresentem propriedades especiais [14–16]. Sua constituição básica são as ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Com isso, nos NTC também se encontra uma hibridização nominal sp^2 . Isso proporciona características de um material com forte resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica [17, 18].

Existem duas categorias de NTC [19]: Nanotubos de parede única ou simples (NTPS), que são como uma única folha de grafeno enrolada formando um cilindro; Nanotubos de paredes múltiplas (NTPM), que são constituídos de vários cilindros de grafeno concêntricos. A figura 2 ilustra três nanotubos com diferentes quantidades de paredes e diâmetros.

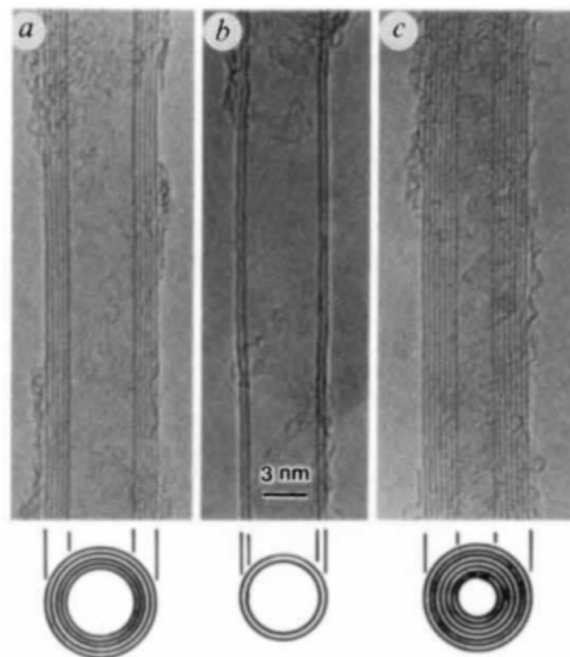


Figura 2 – Três NTPM com diferentes quantidades de folhas de grafeno enroladas: (a) NTPM com 5 folhas e diâmetro de 6.7nm; (b) NTPM com 2 folhas e diâmetro de 5.5nm; (c) NTPM com 7 folhas e diâmetro de 6.5nm. [13]

As propriedades eletrônicas dos NTPS dependem de sua estrutura, ou seja, dependem do raio e simetria (ou quiralidade). Desta forma, eles podem se comportar como semicondutores ou metais. O que acontece, é que dependendo da direção em que a folha de grafeno, a qual compõe o NTC, for enrolada, tem-se propriedades diferentes. Assim, essas propriedades são dependentes do diâmetro e ângulo quiral, que está relacionado a helicidade.

Os parâmetros diâmetro e helicidade são cristalograficamente definidos pelos índices (n,m) , chamados índices de Hamada [20]. Dessa forma é possível classificar a forma como a folha de grafeno é enrolada para formar um NTC *quiral* ou *não quiral* conforme demonstra a figura 3(d). Um NTC é do tipo *armchair* quando $m = n$ e *zigzag* quando $m = 0$, sendo estes do tipo *não quiral*. Um NTC é do tipo *quiral* quando $n \neq m$ e $m \neq 0$, além disso, podem ter comportamento metálico quando a diferença $n-m$ for um múltiplo de três, caso contrário, é semicondutor com largura do *GAP* inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [16, 21, 22]. A figura 3 demonstra a helicidade dos NTPS do tipo: (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) *quiral*.

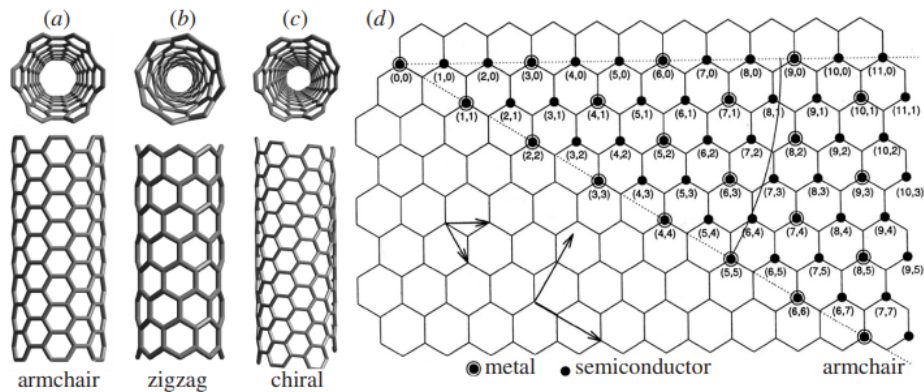


Figura 3 – Helicidade dos NTPS: (a) configuração armchair; (b) arranjo zigzag; (c) conformação quiral. (d) Classificação da folha de grafeno pelos índices $n - m$. [16]

Os NTPM possuem propriedades mais próximas do grafite, onde apresentam iterações do tipo *van der Waals* entres os cilindros de grafeno concêntricos. Cada folha de grafeno que compõe as paredes do nanotubo pode ser enrolada de forma aleatória, apresentando vários NTPS com quiralidades diferentes. Dessa forma, todos os NTPM podem conduzir cargas apresentando um comportamento do tipo metálico [23, 24]. Estudos sugerem que o transporte em NTPM é balístico. Um único NTPM é capaz de transportar alta corrente (7.27 mA) em baixa tensão (0.25 V), a depender do seu diâmetro e quantidade de camadas. As camadas servem como múltiplos canais condutores participando do transporte balístico [25]. A figura 4(a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um único NTPM, o qual foi aplicado um potencial através do contato de uma ponta de tungstênio para as medições. A figura 4(b) apresenta uma curva $I \times V$ de um único NTPM, a curva demonstra um comportamento linear indicando que o NTPM é metálico com resistência de 34.4 Ohms.

Tendo em vista as excelentes propriedades dos NTC, este tornou-se o material de escolha para estudo e desenvolvimento de diversos tipos de compósitos para diferentes tipos de aplicações, inclusive a deste presente trabalho.

2.1.1 Crescimento via deposição química na fase de vapor

Um dos métodos utilizados para produção de nanotubos de carbono é o crescimento via deposição química na fase de vapor (CVD). Basicamente, essa técnica consiste em colocar um catalisador no interior de um reator aquecido, enquanto gases hidrocarbonetos como metano ou etileno alimentam o reator, fornecendo o carbono precursor para o crescimento dos nanotubos de carbono. Também utiliza-se gás

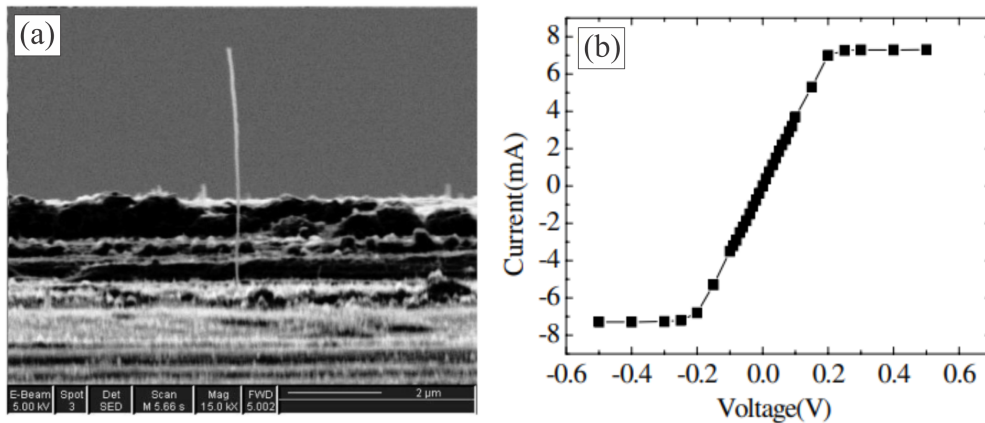


Figura 4 – (a) Imagem MEV de um único NTPM. (b) Curva I x V obtida por medições em um único NTPM. [25]

argônio como carreador, responsável por criar um atmosfera inerte e controlada, e transportar algum tipo de impureza gerada através do processo de crescimento do reator até a exaustão [23, 26].

Os catalisadores mais utilizados são metais de transição como Fe (ferro), Ni (Níquel) e Co (Cobalto) ou seus óxidos, em forma de nanopartículas. Estes são responsáveis por promover uma catálise heterogênea, ou seja, promover uma seletividade na reação de crescimento dos NTC de forma que ocorra preferencialmente na superfície destas nanopartículas. Quando submetidas em um ambiente rico em carbono e altas temperaturas (600-1200°C), as nanopartículas metálicas absorvem o carbono e se tornam saturadas, ocorrendo a precipitação do carbono em forma de tubo. Assim, são crescidos os nanotubos de carbono, onde a depender do processo, tem-se uma certa distribuição de diâmetro, quiralidade e quantidade de paredes [23]. A figura 5 apresenta um esquemático do sistema de crescimento dos NTC. A dissociação do gás hidrocarboneto e adsorção do carbono na superfície do catalisador é evidenciada, mostrando a formação dos NTC enquanto a superfície continua ativa para reação, já que o carbono não se acumula sobre a mesma.

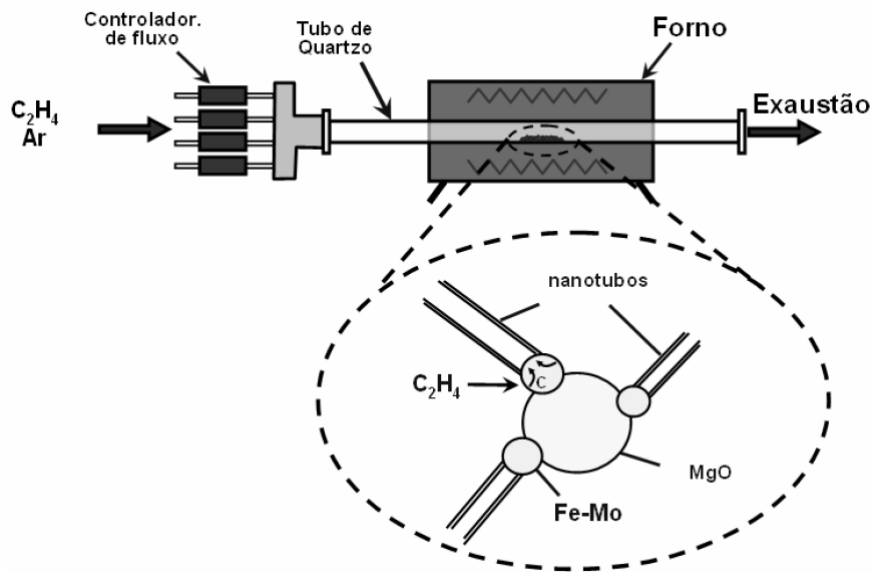


Figura 5 – Desenho esquemático do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por CVD. [23]

Através do método de crescimento CVD, é possível obter NTC em quantidades da ordem de gramas ou kilos. Além disso, demonstra ser um processo controlado e eficaz para produção desse material que servirá como fonte de pesquisa e aplicação neste presente trabalho.

2.1.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono

A funcionalização dos NTC é importante pois ela modifica suas propriedades eletrônicas e mecânicas, possibilitando o uso dos NTC em compósitos, sensores, dispositivos eletrônicos, etc. Além disso, esse processo pode proporcionar interações dos nanotubos com polímeros, semicondutores e substâncias orgânicas. Introduzindo assim os nanotubos de carbono na nanotecnologia aplicada [23, 26, 27].

Ocorrem dois tipos interações na funcionalização:

1 - Interação covalente: Ligação química dos grupos funcionais ao carbono da parede do NTC.

2 - Não covalente: Imobilização de compostos químicos por iterações fracas de Van der Waals.

É necessário soluções altamente reativas para para realizar ligações covalentes nos NTC, pois eles possuem superfície de alta estabilidade química, de modo que poucas moléculas podem reagir diretamente com sua estrutura [28].

A rota química aplicada é a de funcionalização covalente com grupos carboxílicos, seguindo rotas de refluxo, com ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) [29–31].

Este processo é feito em ultrassom de banho com temperatura (45 - 55°C) e agitação (290 - 570 S/rpm), por um tempo de duas a três horas, onde dependendo destes parâmetros se alcança diferentes graus de funcionalização em massa (6.1 - 11.2 Grau de funcionalização / massa%) [27].

Nesse tipo de funcionalização, grupos funcionais -OH e -COOH ligam-se covalentemente com o carbono dos NTC. A interação não covalente, imobiliza moléculas anfífilas à parede dos NTC, promovendo dispersão em solventes de média ou alta polaridade. Assim, a parte hidrofóbica da molécula interage com a superfície dos NTC, enquanto a parte hidrofílica permanece livre, o que permite a dispersão desse material em água [23, 26, 27]. A figura 6 mostra uma representação ilustrativa da dispersão de NTPM em água. É possível observar a interação entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas de dois diferentes NTPM.

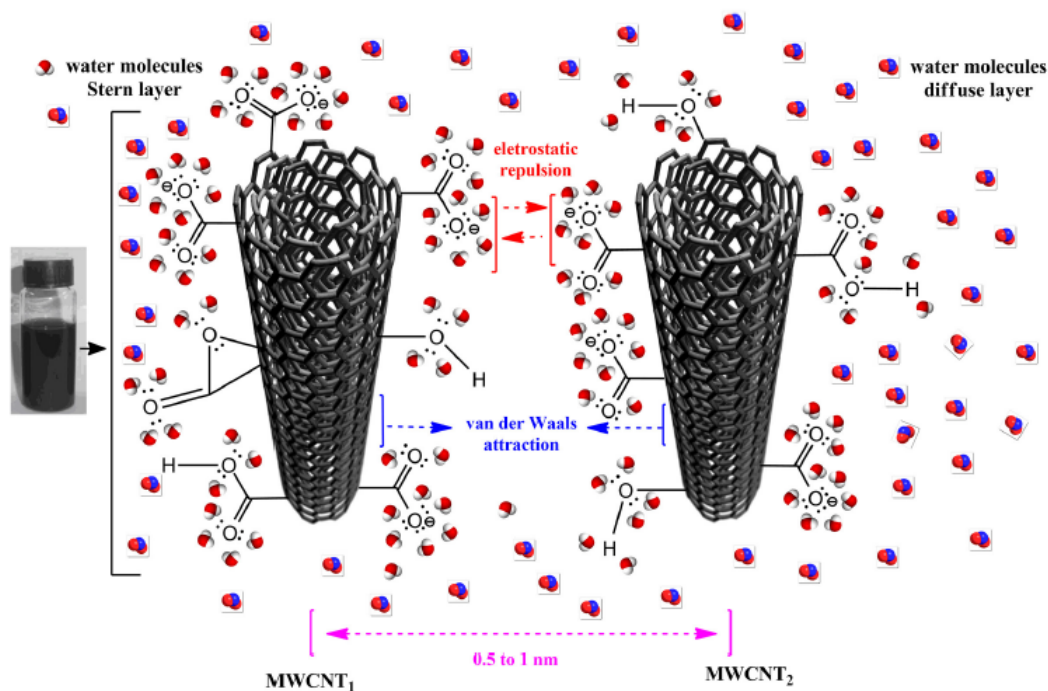


Figura 6 – Esquema ilustrativo da funcionalização e dispersão de NTPM em água. [27]

A dispersão aquosa dos NTPM demonstrada é muito importante para diversas aplicações, incluindo a deste trabalho, onde fabricou-se a tinta de nanotubos para o desenvolvimento do nanosensor de gás.

2.2 Sensores de CO₂

Sensores são amplamente utilizados no dia a dia das pessoas. Seja na indústria, em casa, hospitais e etc, existe uma infinidade de aplicações das quais depara-se com algum tipo de sensor. Para o caso mais específico deste trabalho, realizou-se estudos de sensores do tipo gasoso.

Um sensor de gás é capaz de detectar moléculas em estado gasoso, produzindo um sinal elétrico que é compatível com a concentração do gás em um determinado ambiente. Assim, um equipamento mede quantitativamente a concentração de um único gás ou vários gases ao mesmo tempo [32, 33].

Os tipos de sensores mais utilizados para medição de gases são: cromatografia gasosa, sensores eletroquímicos, sensores de óxidos semicondutores ou ópticos. Nessa seção serão discutidos o princípio de funcionamento e principais aplicações para cada um desses sensores. Vale ressaltar que cada um desses tipos de sensores, possuem vantagens e desvantagens a depender do tipo de aplicação, condições do ambiente e medidas em que serão expostos.

2.2.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é um dos métodos mais utilizados para detecção de CO₂, afinal, é um método preciso e capaz de fornecer medidas quantitativas e qualitativas. Resume-se em um método físico-químico de separação. Através da técnica, é possível mensurar um gás puro ou mistura de gases, podendo ser determinada as quantidades relativas de um determinado componente, e/ou ajudar a identificar um determinado composto [32, 34].

Em resumo, o gás de interesse entra no sistema misturado a um gás de arraste (argônio ou hélio), e passa por uma “coluna” com certos tipos de configurações ou preenchimento interno específico, onde de fato ocorre a separação dos compostos do gás. A figura 7 mostra um desenho esquemático representativo de um sistema cromatógrafo. Então, substâncias separadas saem da “coluna” dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector gerando um sinal elétrico proporcional à quantidade de partículas separadas. O sinal em função do tempo é registrado e aparecem como picos. Os picos representam a assinatura da substância contida no gás e são proporcionais à sua massa, possibilitando a análise quantitativa [32, 34].

A análise qualitativa é baseada na velocidade em que cada componente da mistura atravessa a “coluna”, chamado de tempo de retenção. O tempo de retenção trata-se do tempo gasto desde o momento em que a mistura é injetada, até o momento em que o maior número de moléculas da substância sai do sistema cromatográfico.

tógrafo e é detectado [32,34]. A figura 8 exemplifica a passagem de uma amostra contendo material A+B pela coluna. Este material é separado e ao passar pelo detector gera-se um gráfico de Detecção x Tempo com os picos correspondentes a cada substância. Os limites de detecção dependem do tipo de detector utilizado.

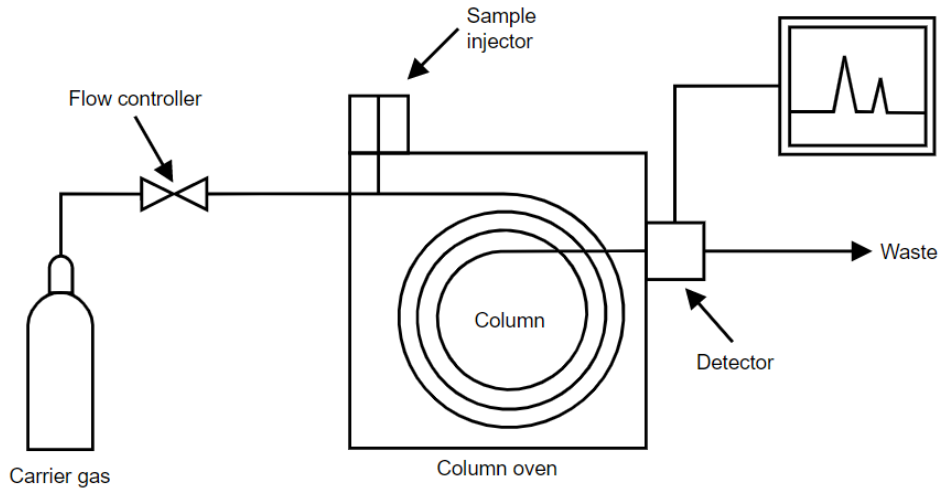


Figura 7 – Representação esquemática de um sistema de cromatografia. [35]

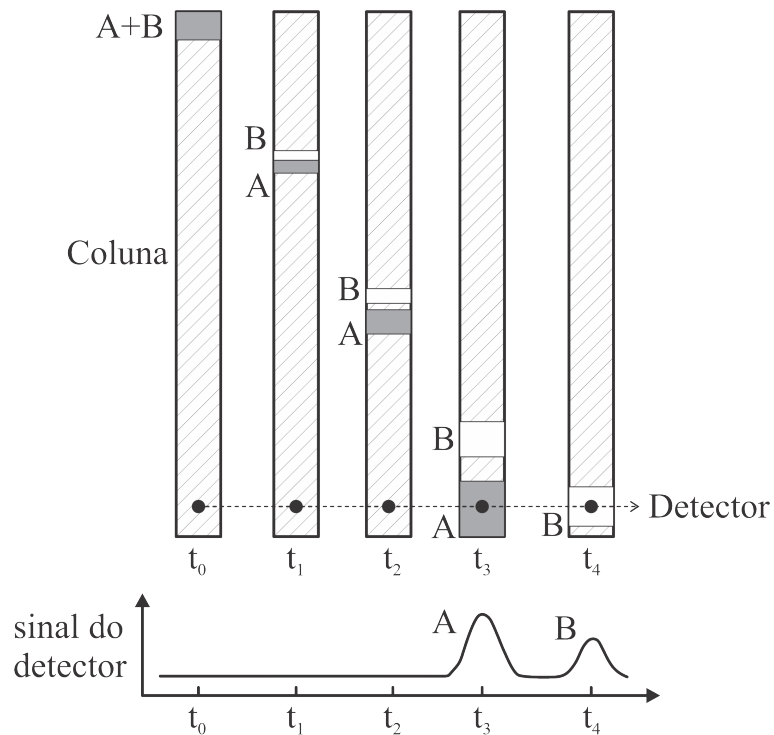


Figura 8 – Exemplo de separação de substâncias de uma amostra em uma coluna de um cromatógrafo. A amostra contendo material A+B é separada e detectada gerando um sinal elétrico com picos correspondentes a cada substância. (Imagem gerada pelo autor)

- Vantagens:
 - Faz análise de mistura de gases.
 - Análise qualitativa (identifica os componentes do gás).
 - Seletividade ao CO₂.
- Desvantagens:
 - Custo elevado.
 - Necessidade de mão de obra qualificada para operação e manutenção.

Este tipo de sensor é robusto e preciso. Aplicações na área de petróleo e gás exige a instalação de sensores de CO₂ em vários pontos da planta de separação. Devido ao alto custo, torna-se inviável a aplicação desse tipo de sensor em muitos pontos da linha de produção.

A tabela 1 mostra um modelo de cromatógrafo especificamente para análise de componentes do GN integrado a tubulação de produção.

2.2.2 Sensores infravermelho

Para detecção de CO₂, pode-se utilizar também os sensores infravermelho não dispersivo [32], os chamados NDIR (*non-dispersive infrared*). Este sensor não utiliza de elementos dispersivos, como prisma ou grade de difração, para separar o largo espectro da luz em um espectro estreito adequado para detecção de gás. Para seu funcionamento, faz-se necessário o uso de uma lâmpada de emissão no comprimento de onda do infravermelho (IR), dentro de um tubo preenchido com o gás de detecção. O gás se move em direção a um filtro óptico que fica por cima de um detector de luz IR. A radiação IR produzida pela lâmpada, está muito próxima da absorção de 4.26μ do CO₂. Como o espectro infravermelho do CO₂ é único, sua correspondência com o comprimento de onda da fonte de luz, faz com que se possa identificar a molécula de CO₂ presente no tubo. A medida que a luz IR passa pelo comprimento do tubo, as moléculas de CO₂ absorvem a banda específica da luz IR e deixam passar os outros comprimentos de onda da luz. Do outro lado do tubo, a luz contendo o comprimento de onda restante, atinge o filtro óptico que absorve todos os comprimentos de onda da luz, exceto o comprimento de onda absorvido pelas moléculas de CO₂ no tubo. Um segundo detector, efetua a leitura do restante de luz que não foi absorvida pelas moléculas de CO₂ ou pelo filtro óptico. Assim, a diferença entre a quantidade de luz irradiada pela lâmpada IR e a quantidade de luz IR recebida pelo detector é medida. Essa diferença é o resultado da absorção da luz pelas moléculas de CO₂ no gás dentro do tubo, sendo diretamente proporcional ao número dessas moléculas no tubo. A relação entre a intensidade da luz IR absorvida e a incidente é dada por:

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (2.1)$$

onde, k é o coeficiente de absorção (depende do gás), l é comprimento do caminho óptico e c a concentração do gás.

A figura 9 contém um esquemático de funcionamento de um sensor NDIR.

Segundo os trabalhos de Xiao Liu [32] e Raul Rodrigues [33], este tipo de sensor possui vantagens e desvantagens.

- Vantagens:
 - Apresenta tempo de resposta pequeno < 60s.
 - Pode-se preservar o sensor com correto revestimento.
 - Seu revestimento pode deixá-lo resistente a diferentes condições de pressão, temperatura e atmosfera.
 - Se comparado a sensores químicos apresenta elevado tempo de vida (\approx 2 anos).
- Desvantagens:
 - Sensores que detectam múltiplos gases- requer conhecimento prévio da atmosfera, ou uso de membranas.
 - Associação de mais de um sensor em um mesmo equipamento.
 - Indicado para materiais diatômicos.

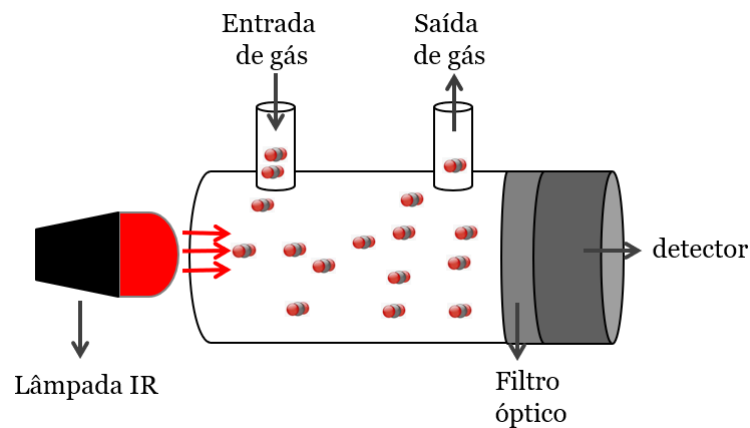


Figura 9 – Esquema de funcionamento de um sensor NDIR. (Imagem gerada pelo autor)

Os sensores infravermelho encontrados no mercado são para medir níveis de CO₂ referente a qualidade do ar em ambientes industriais. Não foram encontrados sensores do tipo que possam ser incorporados diretamente a uma tubulação de GN.

A tabela 1, mostra um modelo de sensor infravermelho projetado para ambientes industriais severos na indústria alimentar, em áreas como a de processamento de alimentos, congeladores de explosão, salas de máquinas, cervejarias e adegas.

2.2.3 Sensores de óxidos semicondutores

Sensores de óxidos semicondutores utilizam um ou mais óxidos de metais de transição, como por exemplo, óxido de zinco, óxido de níquel e outros. O dispositivo utiliza um elemento de aquecimento que pode atingir altas temperaturas. Assim, quando o sensor atinge sua temperatura operacional e é exposto ao gás, ele dissocia o gás em íons carregados, o que acarreta em transferência de elétrons quando em contato com o óxido metálico. Então, uma mudança na condutividade elétrica ocorre proporcionalmente à concentração de gás [32–34]. A figura 10 contém uma imagem de um sensor de óxido semicondutor produzido para detecção de gases tóxicos.



Figura 10 – Sensor de óxido semicondutor usado para detectar mais de 100 gases tóxicos, desenvolvido pelo IST em 1972. [33]

- Vantagens:

- Baixo tempo de resposta (< 60s).
- Baixo Custo.
- Design simples.

- Desvantagens:

- Necessidade de um elemento de aquecimento (300 - 500°C).
- Sensível a ambiente corrosivo.
- Sensível a outros gases.

A necessidade do elemento de aquecimento neste sensor torna-se inviável devido a questões de segurança perante as propriedades inflamáveis do gás natural, além disso, o gás de trabalho em questão é corrosivo, deixando o sensor com um curto tempo de vida útil. Em geral, os sensores encontrados comercialmente são para análise de qualidade do ar em ambientes industriais.

A tabela 1, mostra um modelo de sensor óxido semicondutor de baixo custo utilizado para medição da qualidade do ar.

2.2.4 Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos operam reagindo quimicamente com o gás a ser detectado, produzindo um sinal elétrico proporcional à concentração do gás. Seu funcionamento envolve um processo de oxidação e redução. Sua composição consiste em um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente. Entre estes eletrodos, existe uma película chamada de eletrólito com o objetivo de facilitar a reação e transportar cargas iônicas. Sendo assim, na presença do gás, tem-se a reação onde o eletrodo reagente sofre um processo de oxidação ou redução, então, uma intensidade de corrente elétrica proporcional a concentração do gás é medida. Em geral, sensores eletroquímicos necessitam também de uma membrana hidrofóbica para evitar contato com umidade, o material mais comumente utilizado é o Poli Tetra Flúor Etileno (PTFE). Além disso, utiliza-se também, um filtro para evitar a detecção de gases indesejáveis ,5. A figura 11 mostra o esquema de um sensor eletroquímico típico.

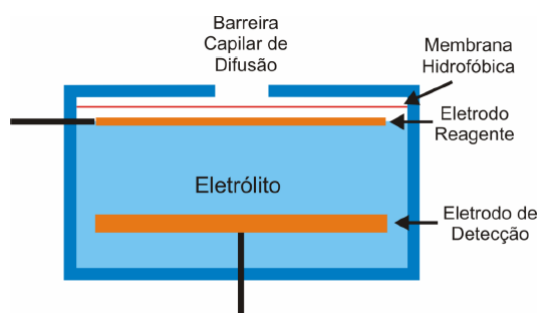


Figura 11 – Esquema de um sensor eletroquímico típico. [33]

- Vantagens:
 - Baixo tempo de resposta (< 60s).
 - Seletivos.
 - Podem ser portáteis.
- Desvantagens:
 - Baixo tempo de vida útil.

Encontra-se na literatura vasta pesquisa de sensores eletroquímicos para detecção de CO₂. A tabela 1 apresenta um trabalho demonstrando esse tipo de sensor para detecção de CO₂, já que um sensor de porte comercial não foi encontrado.

Apresentou-se aqui os métodos mais comuns utilizados para detecção de CO₂ industrialmente, bem como a tabela 1 contendo alguns sensores comerciais. Em geral, encontra-se comercialmente muitos sensores do tipo óptico e para aplicações de medição da qualidade do ar. Para medição em na área de petróleo e gás, o cromatógrafo gasoso demonstrou ser o sensor mais preparado para aplicação diretamente a

Sensores Comerciais						
Empresa	Modelo	Aplicação	Custo	Temperatura	Faixa de Concentração	Referência
ABB	Cromatógrafo: NGCS209	Específico para análise de GN.	≈ US\$40000,00	-18 - 55°C	0 - 100% (% mol)	[36]
CTi Calibration technology	Infravermelho: GG-CO2	Projetado para ambientes industriais severos na indústria alimentar, incluindo: processamento de alimentos, congeladores de explosão, salas de máquinas, cervejarias e adegas.	US\$1340,00	-50 - 50°C	0 - 100%	[37]
Ams	Óxido semicondutor: CCS811	Qualidade do ar.	≈ R\$90,00	-40 - 85°C	0.04 - 3.3%	[38]
Literatura	Eletroquímico	Qualidade do ar.	-	278 - 411°C	0.04 - 0.4%	[39]

Tabela 1 – Sensores frequentemente utilizados para aplicação em detecção de CO₂.

linha de produção. Mas devido ao seu alto custo, torna-se inviável aplicar em vários pontos da linha de produção. Com isso, existe séria necessidade em desenvolver um sensor de CO₂ comercial de baixo custo que possa ser integrado diretamente a cadeia de produção.

2.2.5 Revisão literária de sensores de CO₂

Atualmente existem muitas pesquisas envolvendo a detecção e controle das concentrações de CO₂ no ambiente. Dentre as plataformas de detecção tem-se o destaque para os sensores resistivos, que em geral, são sensores simples, de baixo custo e tamanho reduzido. Por possuir propriedades quimicamente estáveis, o CO₂ é um gás de difícil detecção pelos métodos resistivos. Tornando-se um grande desafio a produção e desenvolvimento de sensores de CO₂ confiáveis e baratos. Nesta seção serão apresentados um resumo dos sensores resistivos encontrados na literatura produzidos com diferentes nanomateriais. As tabelas (2, 3, 4) a seguir mostram suas principais características conforme descritas nos artigos.

A tabela 2, mostra as características de sensores produzidos com NTC. Em geral, são sensores resistivos que funcionam em temperatura ambiente, possuem tempos de recuperação e resposta na ordem de segundos, trabalham em uma curta faixa de concentração (com exceção da referência [40], que mediu de 0 a 100% de CO₂) e apresentam o mecanismo de troca de cargas entre o CO₂ e os NTC.

Sensores produzidos com PEI (*Poly(ethyleneimine)*), funcionam como um sensor quimio-resistor para detecção de CO₂. Em geral, o PEI contém aminas primárias, secundárias e terciárias, as quais reagem com o CO₂ produzindo íons carbamato. Nessa reação, ocorre a doação de elétrons e uma mudança na condutividade é observada. Estes sensores tem uma dependência com a umidade relativa (UR) do ambiente. Ocorre um melhora na absorção de CO₂ e tem-se a produção de íons bicarbonato na presença de umidade. Todas essas reações são reversíveis. A primeira linha da tabela 3 apresenta as propriedades de um sensor feito da combinação de NTPS com PEI para detecção de CO₂.

O PANI (*polyaniline*) é um polímero condutor flexível, geralmente empregado como medidor de PH. O trabalho apresentado na segunda linha da tabela 3, mostra uma combinação dos dois materiais (PANI-PEI) para formar o sensor de CO₂, sendo apresentadas suas características.

S-PEEK (poly(ether ether ketone)) tem sido empregados como sensor por possuírem rigidez, durabilidade, resistência química e mecânica. Na segunda linha da tabela 3, apresenta-se as características de um sensor de NTPM combinado com *S-PEEK*.

Os sensores apresentados na tabela 3, em geral apresentam curta faixa de concentração (0.05% - 10%) e possuem dependência com umidade para detecção de CO₂.

Sensores produzidos com óxidos metálicos em geral dependem do oxigênio adsorvido em sua superfície. Quando em altas temperaturas (200 - 300°C), o CO₂ reage com o oxigênio (Oxidorredução) adsorvido e uma mudança na condutividade é observada.

Para o caso do trabalho apresentado na primeira linha da tabela 4, o CO₂ é exposto ao filme de TiO₂-PANI a temperatura de 30°C. Segundo o trabalho, as moléculas de CO₂ reagem com o oxigênio adsorvido na superfície do sensor, ocasionando na troca de cargas e uma mudança na condutividade do TiO₂ dopado com PANI.

Os sensores apresentados na tabela 4, possuem bons tempos de resposta e recuperação, porém não exploram uma faixa de concentração e a maioria necessita de altas temperaturas para detecção de CO₂.

Como pode-se observar pelos trabalhos aqui apresentados, ainda tem-se um longo caminho a percorrer para a obtenção de sensores de CO₂ confiáveis, que meçam em ampla faixa de concentração, sejam seletivos, tamanho reduzido, duráveis, baratos e trabalhem em diferentes tipos de aplicações, para atender a demanda de controle e monitoramento do CO₂. Além disso, os trabalhos não citam ou realizam experimentos em ambiente de gás natural.

Nanotubos de Carbono					
Material	Ambiente de medidas	Faixa de concentração	Sensibilidade (Conc. de CO ₂)	Referência	
NTPM sem funcionalização	Temp. Ambiente. Pulso de CO ₂ .	0.005 - 0.08% (50 - 800 ppm)	2.23% (0.08%). T _{Resp.} = 28.6s. T _{Recup.} = 50s	[41]	
NTPM sem funcionalização	Temp. Ambiente. Fluxo contínuo de argônio.	0.0369% (369 ppm)	0.0369% (369 ppm). T _{Resp.} ≈ 45s. T _{Recup.} ≈ 200s.	[42]	
Filme fino de NTPM puro com funcionalização -OH e -COOH	Temp. Ambiente. Medidas em câmara fechada. Vácuo para condicionar.	0.17 a 0.66%	2.1% (0.5%). T _{Resp.} = 30.2s. T _{Recup.} = 49.6s.	[43]	
NTPM + SiO ₂	Temp. Ambiente	0 - 100%	0.5% (10%)	[40]	

Tabela 2 – Revisão da literatura de sensores de CO₂ produzidos com nanotubos de carbono.

Polímeros						
Material	Ambiente de medi- das	Faixa de concen- tração	Sensibilidade (Conc. de CO ₂)	Limite de detecção	Referência	
NTPS semicondu- tores com revesti- mento de PEI / <i>starch</i>	Temp. Ambiente (UR = 80%). Me- didas em AR.	0.05 -10% (500 - 100000ppm)	18% (10%)	-	[44]	
Filme fino de PANI funcionalizado com PEI	Temp. ambiente (50% UR). Mistura de AR seco e vapor saturado de água.	0.005 a 0.5% (50 - 5000 ppm)	10% (0.1% CO ₂)	0.004%	[45]	
<i>S-PEEK</i> e NTPM. Funcionalização com <i>diethano-</i> <i>lamine</i> (DEA) e dopagem com <i>sulfonated poly</i> <i>(ether ether ke-</i> <i>tone) (SPEEK)</i> .	Temp. Ambiente. (30 - 70%)	0.05 - 0.5% (500 - 5000 ppm)	21 (0.2% e 30% umidade)	(0.0055 - 0.0032%) (55 - 32ppm) abaixo de 30 - 70% UR	[46]	

Tabela 3 – Revisão da literatura de sensores de CO₂ produzidos com polímeros.

Óxidos Metálicos					
Material	Ambiente de medidas	Faixa de concentração	Sensibilidade (Conc. de CO ₂)	Referência	
TiO ₂ -PANI(1%)	30°C	0.1%	53% T _{Resp.} = 9.2min. T _{Recup.} = 5.5min	[47]	
ZnO	200°C	0.3%	0.003% T _{Resp.} = 8s. T _{Recup.} = 40s	[48]	
CdO (Óxido de Cád- mio)	250°C	0.5%	0.01% T _{Resp.} = 3.3min. T _{Recup.} = 5min	[49]	
LaOCl-SnO ₂	300°C	0.1%	3.7% T _{Resp.} = 110s. T _{Recup.} = 40s	[50]	
La ₂ O ₂ CO ₃	300°C	0.5%	0.62% T _{Resp.} = 53s. T _{Recup.} = 120s	[51]	

Tabela 4 – Revisão da literatura de sensores de CO₂ produzidos com Óxidos Metálicos.

2.3 Aprendizado de máquina (*Machine Learning*)

Aprender é uma mudança adaptativa de comportamento causada por experiências. A técnica de aprendizado de máquina utiliza dados e algoritmos para causar essa mudança adaptativa na máquina, de forma a sempre melhorar seus resultados em uma determinada tarefa. Utiliza-se dessa técnica quando uma tarefa é difícil de ser executada. Basicamente, o que se faz é ensinar a máquina através de exemplos dados a partir de entradas e saídas. Depois de ensinada, a máquina produz saídas corretas para novos dados de entrada. Essa técnica é chamada de aprendizado supervisionado [52,53] e vem sendo aplicada em campos da estatística, reconhecimento de padrões, mineração de dados e etc.

Existem dois tipos de algoritmos supervisionados:

1 - Regressão: Aplicada em dados contínuos, que gera uma curva de “*fitting*” ou uma função aproximação.

2 - Classificação: Aplicada em dados discretos, como por exemplo características de uma pessoa (peso, altura, etc), gera um separador de que consegue distinguir uma classe da outra.

Para este trabalho em questão, utilizou-se o algoritmo supervisionado de regressão, uma vez que o conjunto de dados é contínuo, e necessita-se de uma estimativa da concentração do gás medido através dos *inputs* fornecidos.

Para aplicar a técnica de aprendizado supervisionado, inicialmente separa-se o conjunto de dados em dados de treino e dados de teste. Os dados de treino servem para ensinar o modelo na identificação das saídas quando utilizado um novo conjunto de entradas. Os dados de teste servem para validar o sistema. Vale ressaltar que aprendizado não é memorização, portanto, quanto mais dados de treino o modelo obtiver, melhores os resultados.

Depois de encontrado e treinado o modelo, inseri-se os dados de teste no mesmo. Com isso, o modelo faz as previsões a partir das entradas inseridas, comparara essas previsões com as saídas conhecidas, e gera a taxa de acerto. Um modelo que prevê saídas corretas, é chamado de modelo generalizado.

Resolveu-se incorporar o uso de *Machine Learning* neste projeto, a fim de prever os resultados obtidos através das medidas feitas pelo sensor de gás, no intuito de comparar as taxas de acerto das previsões com os métodos tradicionais (como regressão linear), para escolha e utilização do melhor método em um futuro protótipo.

2.3.1 Escolha do algoritmo de aprendizado

Devido a existência de diversos algoritmos de aprendizado com diferentes técnicas e características [54, 55], faz-se necessário determinar qual o melhor algoritmo a ser utilizado para aprendizado e previsão dos resultados envolvendo o problema. Para isso, utiliza-se dados conhecidos em alguns algoritmos de escolha, executa-se o treino e teste, e faz-se uma avaliação do desempenho de cada algoritmo. O algoritmo que obtiver menor erro, será capaz de realizar as melhores previsões de dados novos. Assim, determina-se o algoritmo de escolha para ser utilizado na resolução do problema. Vale ressaltar que cada algoritmo contém uma série de parâmetros a ser programado para controle do aprendizado (*Hyperparameters*), e deve-se levar em conta a calibração destes parâmetros para se obter melhores resultados [56, 57].

Desenvolvi um software em python, exclusivamente para a função de análise e escolha do algoritmo, bem como para o ajuste dos parâmetros do modelo. As métricas utilizadas para avaliação do desempenho dos modelos foram o coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrático médio (MSE) [58].

A figura 12(a) detalha um fluxo de trabalho típico para determinar os melhores parâmetros de um determinado algoritmo. Como pode-se observar, o conjunto de dados (dataset) é dividido em dados de treino (*Training data*) e teste (*Test data*). Parâmetros são inseridos no algoritmo que é treinado e avaliado pelo método de validação cruzada (*Cross-validation*). O método de validação cruzada está exemplificado na figura 12(b), onde os dados de treino estão divididos em 5 partes (*Fold 1* - *Fold 5*). Inicialmente, o *Fold 1* é utilizado para treinar e os demais para validar o algoritmo, e uma taxa de acerto é calculada. Em seguida, o *Fold 2* é utilizado para treinar e os demais para validar o algoritmo, e uma nova taxa de acerto é calculada. Este processo é feito repetidas vezes até o *Fold 5*, calibrando os parâmetros do algoritmo. No final, é calculado uma média da taxa de acerto dos processos realizados do *Fold 1* ao *Fold 5*, o melhor parâmetro é determinado onde se obtém o menor erro (*Best parameters* como demonstrado na figura 12(a)). Observa-se que a principal característica do método de validação cruzada é sempre treinar e testar o algoritmo em diferentes configurações do conjunto de dados, ou seja, é o equivalente a testar e treinar o algoritmo com novos conjuntos de dados em cada processo realizado do *Fold 1* ao *Fold 5*, isso é o que torna o método de validação cruzada uma medida confiável do desempenho do algoritmo. Então, selecionado o melhor parâmetro para este determinado algoritmo, ele é retreinado (*Retrained model*), e finalmente avaliado com novos dados de teste sendo determinado como modelo final. Todo esse procedimento é repetido em cada algoritmo de escolha tanto para determinar a escolha dos melhores parâmetros, quanto para avaliar o desempenho dos mesmos. No final,

seleciona-se como algoritmo/modelo de trabalho aquele com melhor capacidade de generalização, ou seja, aquele que mais prevê as saídas de forma correta.

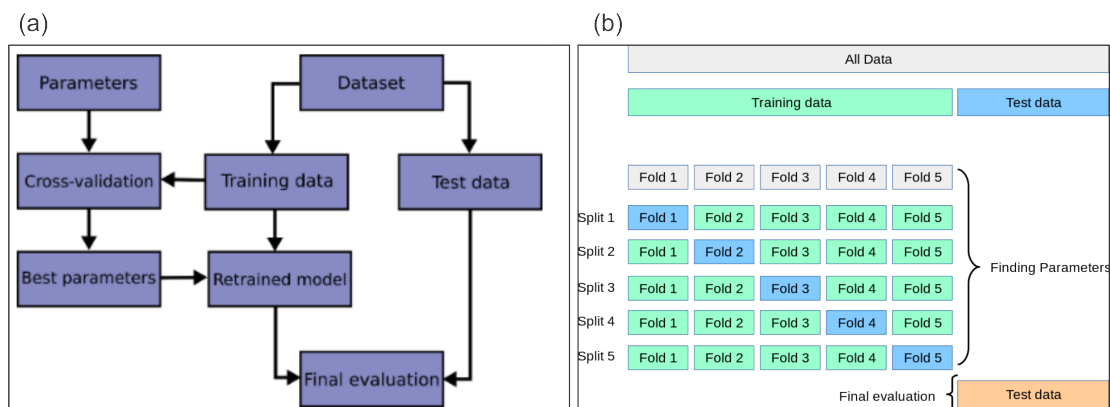


Figura 12 – (a) Fluxograma típico de trabalho com o uso de cross validation para determinar a escolha do melhor algoritmo e seus melhores parâmetros. (b) Esquema de funcionamento do método de validação cruzada. [59,60]

Na seção 4.3.8 demonstra-se os algoritmos selecionados, bem como o desempenho e calibração dos mesmos na previsão de concentrações de CO_2 em gás natural, utilizando os procedimentos aqui citados. Apresenta-se na seção 4.3.9 uma taxa de acerto próxima dos 90%, considerando uma precisão de $\pm 0.5\%$ por concentração de CO_2 aplicada, dos modelos selecionados na seção 4.3.8.

2.3.2 Algoritmo Árvore de Decisão

O algoritmo Árvore de Decisão (*Decision Tree*) é um método de aprendizado supervisionado utilizado para classificação ou regressão. O algoritmo cria um modelo a partir do aprendizado de regras de decisões simples, pela análise dos dados inseridos. O modelo basicamente começa com uma “raiz”, e segue divisões com base nos resultados até que um nó “folha” seja alcançado e o resultado seja dado, fluindo visualmente como uma árvore [61–63].

Na figura 13 tem-se um diagrama de árvore de decisão para um exemplo de dados de sobreviventes do Titanic. A árvore inicia com o atributo/condição com um pergunta a respeito do sexo do passageiro que estava a bordo, sendo uma passageira do sexo feminino, sobrevive. Caso contrário, segue o caminho para outro atributo sendo o atributo/condição de idade, e prossegue seguindo o fluxo da árvore se dividindo em nós até que uma resposta seja alcançada. Em resumo deste exemplo, as chances de sobrevivência eram boas se o passageiro fosse do sexo feminino ou um menino de no máximo 9.5 anos de idade com menos de 3 irmãos [64].

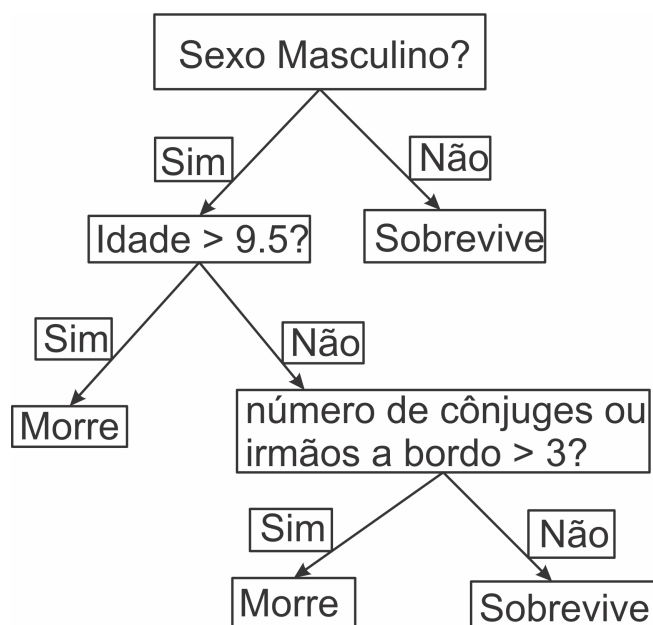


Figura 13 – Exemplo de uma árvore de decisão para análise de passageiros sobreviventes do Titanic. [64]

As árvores de decisão são formadas com base nos atributos existentes. No caso do exemplo da figura 13, tem-se apenas 3 atributos. Para escolha do primeiro atributo, os dados de treinamento passam por cada um dos atributos existentes e é calculado o custo de cada divisão. No caso específico do exemplo, o atributo de menor custo é o sexo do passageiro, por isso, é selecionado para realizar a primeira divisão.

Depois, o custo das divisões é calculado novamente com os atributos restantes e assim sucessivamente. Problemas reais envolvem um grande conjunto de atributos, com isso, muitas vezes é necessário parar o crescimento das árvores. Uma das formas de parar o crescimento da árvore de decisão é definir um número mínimo de entradas de treinamento para chegar a uma decisão, por exemplo, pode-se usar um mínimo de 10 passageiros para chegar a uma decisão (morrer ou sobreviver) e ignorar qualquer “folha” que leve menos de 10 passageiros. Outra forma é definir uma profundidade máxima para a árvore [61–63].

O algoritmo árvore de decisão está entre os algoritmos selecionados como de melhor desempenho nesse projeto, pois demonstrou a maior taxa de acerto (95%) na previsão das concentrações de CO₂ em GN conforme apresenta-se na seção 4.3.9.

2.3.3 Algoritmo *Random Forest*

O algoritmo *Random Forest*, é uma generalização do método árvore de decisão. A principal característica do algoritmo *Random Forest*, é utilizar de um artifício chamado aprendizado em conjunto. Para isso, o algoritmo separa uma pequena quantidade dos dados de treino (uma amostra contendo uma pequena quantidade de pontos), e cria um modelo de árvore de decisão a partir dessa amostra de pontos coletada. São coletadas várias amostras de pontos e gerados vários modelos, em seguida é calculada uma média dos resultados, e um modelo final robusto é gerado com base na combinação de várias árvores de decisão. Com a utilização deste método se obtém uma variância reduzida [65–67].

Na figura 14 tem-se um exemplo de dados que demonstram uma relação entre temperatura e buracos na camada de ozônio. As curvas em cinza são obtidas a partir de amostras contendo alguns pontos azuis, ou seja, cada curva cinza é um modelo de uma árvore de decisão. Após obter várias curvas cinzas, ou seja vários modelos, uma curva média em vermelho é gerada, sendo um modelo final mais robusto quanto à variância dos dados [68].

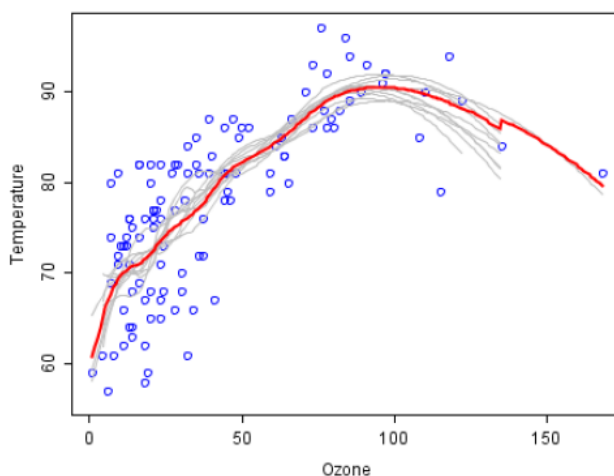


Figura 14 – Dados de demonstração de uma relação entre temperatura e buracos na camada de ozônio, apenas para exemplo de funcionamento do algoritmo *Random Forest*. Retirado da Wikipedia, licenciada sob domínio público [68]

O algoritmo *Random Forest* está entre os algoritmos selecionados como de melhor desempenho, pois demonstrou a segunda maior taxa de acerto (89%) na previsão das concentrações de CO_2 em GN conforme apresenta-se na seção 4.3.9.

O uso de *Machine Learning* neste trabalho proporcionou um protocolo inicial para calibração e estimativa das concentrações de CO_2 através das medidas realizadas pelo sensor, logo, um passo a mais em direção a um futuro protótipo.

3 Metodologia Experimental

Neste capítulo, serão abordadas as etapas experimentais realizadas desde a fabricação dos nanotubos de carbono e sua funcionalização, produção da tinta e fabricação do elemento sensitivo (dispositivo) até a demonstração do sistema de medidas fabricado especialmente para a simulação do ambiente relevante.

3.1 Produção dos nanotubos funcionalizados

Utiliza-se nanotubos de carbono de múltiplas paredes, produzidos no CTNano-UFMG, pela técnica de deposição química na fase vapor. Para a realização da síntese de nanotubos de carbono por crescimento CVD, tem-se um sistema constituído por um forno de parede quente com um tubo de quartzo em seu interior. Este tubo gira em torno do seu eixo de rotação, em uma temperatura de aproximadamente 730°C. Um fluxo constante de argônio (2L/min) cria uma atmosfera inerte sob pressão atmosférica, e efetua o arraste de impurezas geradas pelo processo de crescimento no interior do tubo para a exaustão. Utiliza-se também um fluxo constante de gás etileno (1.5L/min) como fonte de carbono para síntese dos NTC. O sistema é continuamente alimentado com um catalisador constituído de nanopartículas de óxido de Fe e Co, suportados por partículas de Al_2O_3 , através de um alimentador conectado à entrada do tubo. O tubo de quartzo é mantido inclinado 10° em relação a horizontal e gira a uma velocidade de 6 RPM, a fim de promover o transporte do catalisador através da zona quente do forno. Os NTC são formados no catalisador e transportados para armazenagem em um recipiente acoplado ao final do tubo. Após o processo de síntese, os NTC são funcionalizados pela frente de polímeros do CTNano-UFMG. Nesse processo, grupos -OH e -COOH são adicionadas as paredes dos NTC através de um processo de tratamento ácido ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), o qual é realizado em ultrassom de banho em temperatura controlada. O processo de funcionalização é necessário para que seja possível a diluição do nanotubo de carbono em água ou solventes orgânicos conforme explicado na seção 2.1.2. Depois disso, o material é lavado e centrifugado várias vezes, para depois ser seco em uma mufla (100°C por 24h) e moído em moinho de pistilo automatizado.

Finalmente, para a produção da tinta, os nanotubos de carbono são dispersos em água deionizada a uma concentração inicial de 2% m/v, em ultrassom de banho por 4 horas. A suspensão obtida é centrifugada a 300 RPM por 30 minutos, e o material sobrenadante é separado do precipitado. Em seguida, a concentração do

sobrenadante é aferida. Em geral, após esse processo a tinta apresenta concentração em torno de 1.2 a 1.3% m/v. Finalmente, dilui-se a tinta em álcool isopropílico até obter-se a concentração padrão de 0.6% m/v. Denomina-se a tinta obtida pelos processos aqui descritos como tinta de nanotubos padrão.

3.2 Preparação e produção dos sensores

Findado o processo de confecção da tinta de nanotubos padrão, inicia-se o processo de produção dos sensores. Para isso, realizou-se o corte de uma máscara em uma impressora à laser disponível no CTNano-UFMG, através de um desenho feito em um computador, para evaporação dos contatos elétricos (comprimento = 1 mm e largura = 3 mm), e uma outra máscara para posteriormente realizar a pintura do canal condutor (comprimento do canal de NTC = 2 mm e largura do canal de NTC = 1 mm). Utilizando-se o método de evaporação térmica, contatos elétricos de 3nm de cromo (Cr) e 50nm de ouro (Au), são depositados na superfície de um substrato composto por uma camada de óxido de silício sobre um substrato de silício (SiO_2/Si), este processo é realizado no Departamento de Física da UFMG. Concluída a deposição dos contatos, realiza-se a pintura do canal condutor do dispositivo utilizando a tinta de nanotubos. Nesse processo, o CTNano-UFMG contém um aerógrafo integrado a eixos que se movimentam no plano cartesiano XY controlados por computador. A figura 15(a) mostra a tinta de nanotubos armazenada em recipiente de vidro, e a máquina de pintura automática contendo o aerógrafo acoplado. O substrato fica localizado logo abaixo do aerógrafo, sobre uma base térmica à 140°C, para que os solventes evaporem e impeçam que os nanotubos difundam pela superfície e se aglomerem. Assim, é possível executar a deposição de filmes de nanotubos de forma precisa e controlada. Uma das formas de controle de reprodutibilidade adotadas, é a medida da resistência do canal condutor durante o processo de pintura, onde a resistência será proporcional à altura das camadas depositadas, já que o comprimento e largura são fixos, definidos pelo tamanho da máscara. Tipicamente, os dispositivos são pintados com três camadas de tinta, apresentando resistência na faixa 1k Ω até 2k Ω .

Concluída a pintura do substrato, inseri-se o mesmo em um *chip*, e o contato entre o canal condutor e os pinos que compõem o *chip* é confeccionado utilizando uma máquina chamada *Wire Bonder* no Laboratório de Nanomateriais de carbono, localizado no departamento de física da UFMG. Finalmente concluído o sensor, insere-se o mesmo no sistema de medidas. Defini-se como dispositivo NTC padrão os sensores confeccionados com a tinta de nanotubos padrão. A figura 15(b) mostra

um elemento sensível inserido em um *chip* e evidencia o canal condutor formado pela deposição da tinta. Em (c), tem-se imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, evidenciando a morfologia dos nanotubos de paredes múltiplas de um dispositivo pintado.

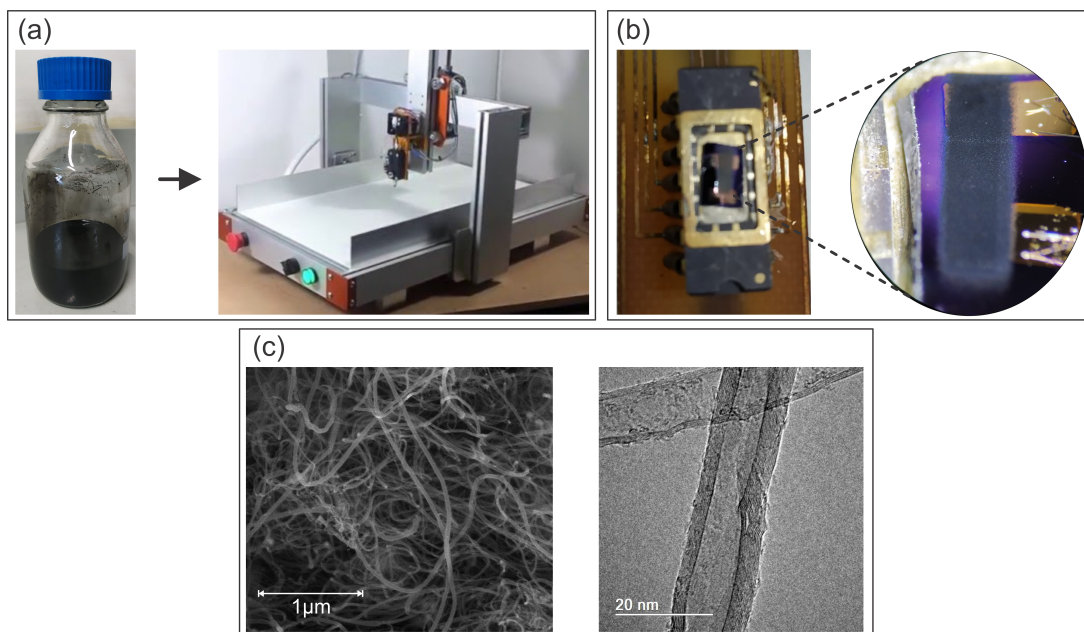


Figura 15 – (a) Tinta de nanotubos e equipamento para a aplicação da tinta sobre diferentes substratos de forma controlada e reprodutível; (b) dispositivos de tinta de nanotubos em substrato de SiO_2/Si , fixado em um *chip* comercial; (c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, evidenciando a morfologia dos nanotubos de paredes múltiplas (Imagens do Centro de Microscopia da UFMG).

3.3 Sistema de medidas elétricas

Para este trabalho, desenvolvi um sistema de medidas para a caracterização elétrica dos sensores de gás produzidos. O sistema é composto de um tubo de quartzo envolto de uma manta térmica, capaz de trabalhar desde a temperatura ambiente até temperaturas de 200°C de forma controlada eletronicamente (figura 17(b)), formando um forno tubular (figura 17(c)). Por segurança, e a fim de isolar o forno para menores interferências do ambiente, o forno tubular foi envolto de camadas de material isolante térmico. Este forno possui entrada e saída de gases controlada eletronicamente (figura 17(a)). O sensor é inserido no forno tubular por meio de um passante elétrico totalmente vedado a vazamento de gases, de forma que o sensor fique localizado no centro do forno. Esse passante elétrico é responsável pela comunicação entre o elemento sensível contido no *chip* e os equipamentos de medida (figura 17(b)).

3.3.1 Configuração em ambiente de argônio

Inicialmente trabalhou-se em uma configuração de medidas em ambiente de argônio. Para produzir diferentes concentrações de CO₂ em argônio são adicionadas contaminações de CO₂ no mesmo. Para isso, controla-se eletronicamente o fluxo dos gases que passarão pela câmara, com a concentração desejada.

Utiliza-se dois controladores de fluxo, onde tem-se dois diferentes gases de trabalho (argônio e CO₂). Esses gases saem do cilindro e passam pelos controladores eletrônicos de fluxo chamados “*Mass Flow Controller*” (MFC). Após os MFC’s, tem-se uma “pré-câmara” (misturador) onde ocorre a mistura dos gases, mais especificamente, a mistura do CO₂ e argônio. Depois de passar pelo misturador, os gases entram no forno tubular onde está localizado o sensor, sendo então, realizada a detecção do gás desejado. O argônio é utilizado para criar uma atmosfera inerte e como gás de arraste para auxiliar na dessorção de CO₂ quando presente na câmara. Para finalizar o caminho realizado pelos gases de trabalho, tem-se uma exaustão aberta para a pressão atmosférica. A figura 16 mostra um desenho esquemático do sistema contendo 4 gases de trabalho, no entanto, a depender do experimento, seleciona-se apenas os gases desejados. Para o caso mais específico desta seção foram selecionados os gases CO₂ e argônio. A seção 4.1 demonstra os primeiros resultados de detecção de CO₂ no sistema, bem como os diferentes materiais testados nesta configuração.

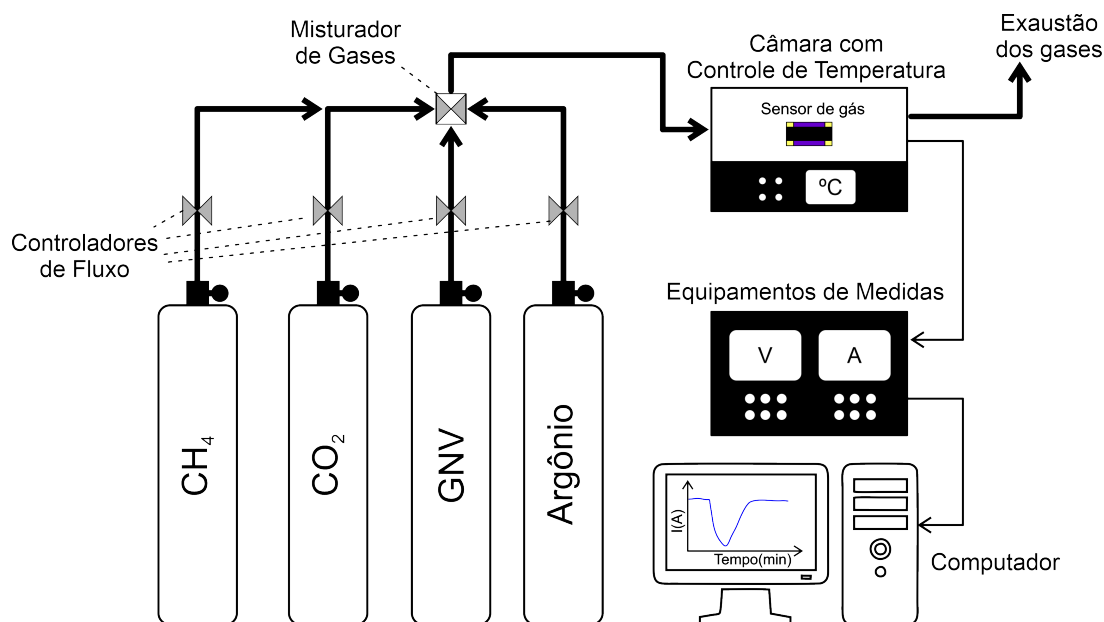


Figura 16 – Representação esquemática do sensor para detecção de contaminações de CO_2 em diferentes ambientes dependendo da configuração.

3.3.2 Configuração em ambiente de CH_4

O gás natural é composto em sua maioria por metano. Com isso, após medidas de CO_2 em ambiente de argônio, adicionou-se ao sistema um cilindro de CH_4 , para uma aproximação do sistema à realidade em que o sensor será empregado. Então, são adicionadas contaminações de CO_2 em CH_4 para produzir diferentes concentrações. Dessa forma, os gases saem dos MFC's até o misturador, ocorrendo a mistura entre CO_2 e CH_4 , e percorrendo até o interior da câmara. Assim, é realizada a detecção de CO_2 em ambiente de CH_4 . O argônio é utilizado para criar uma atmosfera inerte e como gás de arraste para auxiliar na dessorção da mistura CO_2 e CH_4 quando presente na câmara. A figura 16 mostra um desenho esquemático do sistema contendo 4 gases de trabalho, no entanto, para a configuração desta seção, utilizou-se os gases argônio, CO_2 e CH_4 . A seção 4.2 demonstra os resultados de detecção de CO_2 em ambiente de CH_4 .

3.3.3 Configuração em ambiente de Gás Natural

Para simular o ambiente relevante da Petrobras, adquiriu-se um cilindro de gás natural e adaptou-se sua ligação na tubulação do sistema. O cilindro foi abastecido em um posto onde o gás é fornecido pela empresa GASMIG. Segundo informações do site da GASMIG, o gás natural é composto em sua maioria de metano, parcelas menores de etano, propano e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular.

A composição típica de gás natural é dada pela Tabela 5.

Elemento	Percentual (%)
Metano	88.5
Etano	6.2
Propano	2.2
C4+	0.8
CO ₂	1.8
N ₂	0.5

Tabela 5 – Composição típica do gás natural, segundo o site da GASMIG. [69]

Para reproduzir o ambiente relevante, e com base nas informações da GASMIG, realizou-se testes do sensor em ambiente de GN. Para produzir diferentes concentrações de CO₂ em gás natural, são adicionadas contaminações de CO₂ no mesmo.

Utiliza-se três controladores de fluxo, onde tem-se três diferentes gases de trabalho, sendo estes o argônio, CO₂ e GN. Esses três gases saem do cilindro e passam pelos MFC's até o misturador onde ocorre a mistura dos gases de detecção, mais especificamente, a mistura do CO₂ e GN. A mistura percorre até o interior da câmara onde é realizada a detecção de CO₂ em ambiente de GN. O argônio é utilizado para criar uma atmosfera inerte e como gás de arraste para auxiliar na dessorção da mistura CO₂ e GN quando presente na câmara. A figura 16 mostra um desenho esquemático do sistema contendo 4 gases de trabalho, no entanto, para a configuração desta seção, utilizou-se os gases CO₂, GN e argônio. A figura 17 mostra fotos em detalhes de todos os componentes do sistema de medidas. Os resultados obtidos nessa configuração de sistema são apresentados na seção 4.3.

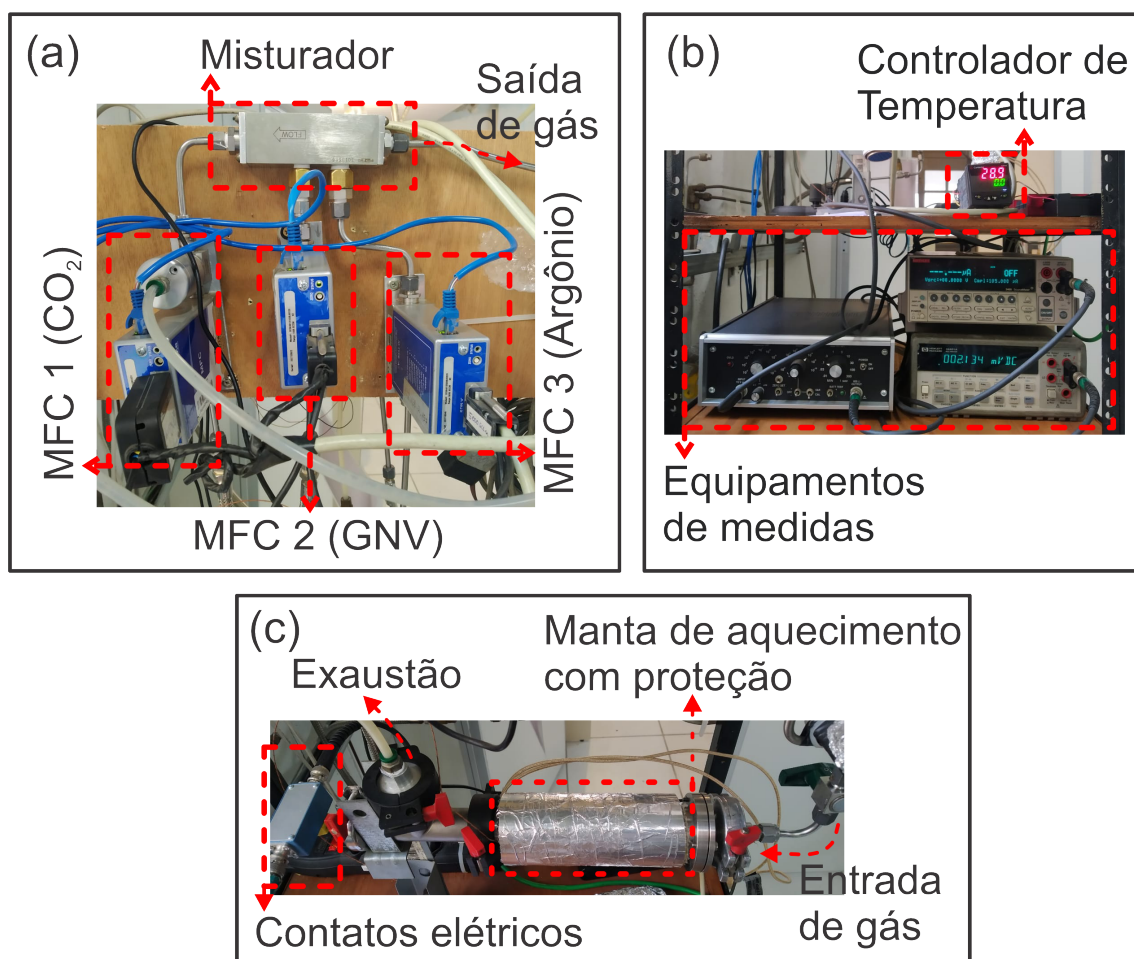


Figura 17 – Fotos separadas por partes do sistema de medidas do sensor de gás. (a) Foto detalhada dos MFC's e misturador de gases. (b) Foto detalhada dos equipamentos de medida e controle de temperatura. (c) Foto detalhada da câmara contendo o sensor de gás internamente localizado na região central da manta de aquecimento.

3.3.4 Software de coleta e controle de medidas

Para esse sistema desenvolvi também um software para coleta e controle das medidas. Todo o software foi desenvolvido via MatLab e realiza o controle e monitoramento de todo o sistema durante as medidas. Dessa forma, é possível realizar o controle da temperatura do forno, programar o fluxo de gás que irá passar pela câmara, o momento em que o MFC será ligado ou desligado, ou seja, todo o controle necessário entre componentes eletrônicos do sistema. Além do controle, é possível monitorar tudo o que realizado em tempo real, através de um display mostrado na tela do computador (figura: 19). Esse display mostra uma leitura de todos os sensores conectados ao sistema (temperatura do forno, fluxo dos gases e etc), além de mostrar a informação de qual ação está sendo executada. Simultaneamente ao controle e monitoramento, é realizada a aquisição de dados do sensor inserido na câmara com armazenamento em tempo real. Portanto, todo o controle do sistema é feito de forma remota e automática, podendo ser monitorado online de qualquer computador ou celular desde que tenha autorização de acesso. A figura 18 mostra a interface desenvolvida para programação de todos os parâmetros de controle a serem executados durante as medidas.

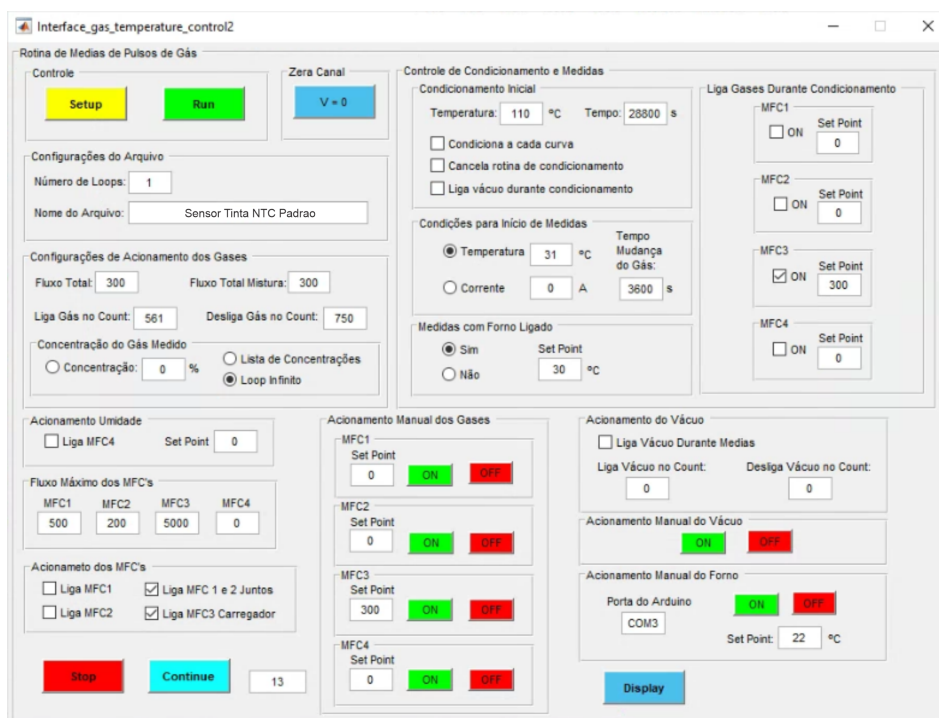


Figura 18 – Interface do software desenvolvida para coleta de dados. Todos os parâmetros são inseridos aqui antes de iniciar a aquisição de dados automática.



Figura 19 – Display para monitoramento das ações e sensores conectados ao sistema.

Depois de inserido os parâmetros apresentados na figura 18 e pressionado o botão “Run”, a rotina de caracterização elétrica é iniciada. Ao final de cada medida coletada, além de armazenar os dados de leitura do sensor de gás, cria-se um arquivo .txt com um resumo dos parâmetros utilizados para aquela determinada medida, conforme mostrado na figura 20.

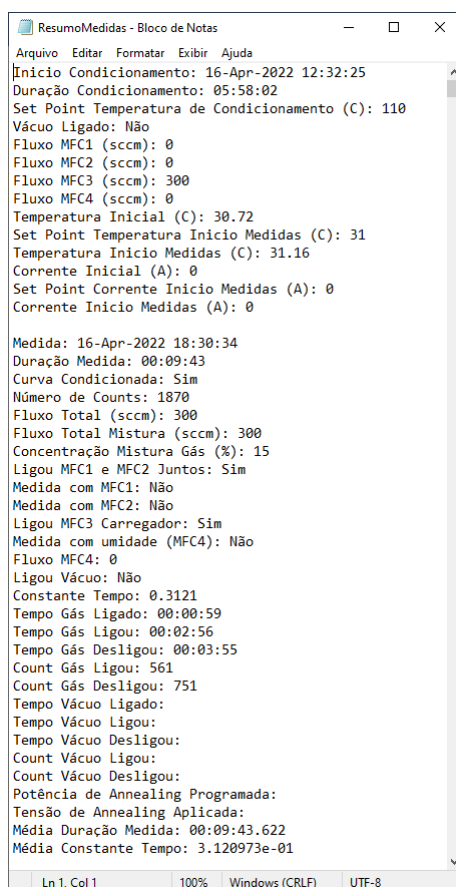


Figura 20 – Arquivo .txt contendo um resumo dos parâmetros utilizados para um condicionamento de amostra e para uma determinada medida.

Para mais detalhes do sistema e coleta de medidas, veja o vídeo acessando o link: https://www.youtube.com/watch?v=rKTsDL_mxK8

4 Detecção de CO₂

Realizou-se vários experimentos para a detecção de CO₂, os quais, acarretaram em diferentes configurações de medidas e resultados. Neste capítulo apresenta-se as medidas realizadas conforme as três configurações do sistema apresentadas na seção 3.3 até a chegada do estágio atual do sensor.

4.1 Caracterização elétrica em ambiente de argônio

Inicialmente testou-se o nanosensor fabricado com a tinta padrão, depois dispositivos contendo diferentes tipos de materiais e também diferentes materiais misturados a tinta padrão, na configuração de sistema de CO₂ em argônio. Esta seção demonstra como foram realizadas as medidas de detecção de CO₂ em sensores confeccionados com a tinta padrão de nanotubos, lista os diferentes materiais testados e os diferentes materiais misturados a tinta padrão.

4.1.1 Medidas do sensor produzido com tinta de nanotubos padrão

A caracterização elétrica é iniciada conforme os parâmetros inseridos na interface demonstrada na seção 3.3.4. Inicialmente, o *chip* contendo o elemento sensível é inserido na câmara, e passa por um tratamento térmico padrão para limpeza, chamado de condicionamento. Esse procedimento consiste em aquecer a amostra a uma temperatura (T) de 110°C por 8 horas com um fluxo de argônio constante (300 sccm). Verifica-se que após o condicionamento, a resistência ($R = 2.5 \text{ k}\Omega$) diminui quando comparada com a resistência antes do condicionamento ($R = 2.7 \text{ k}\Omega$), conforme mostrado na figura 21. Essa mudança de resistência pode estar associada à melhora na qualidade dos contatos elétricos, além da dessorção de moléculas contaminantes presentes na superfície do dispositivo.

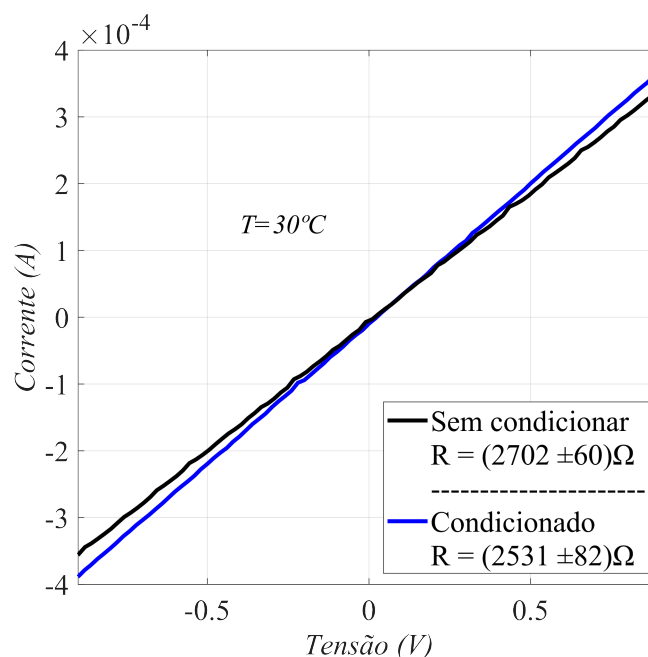


Figura 21 – Medidas de corrente em função do potencial realizadas antes do condicionamento (curva preta) e após condicionamento (curva azul), ambas em temperatura fixa de 30°C.

Após as 8 horas, a temperatura do forno é programada automaticamente para diminuir até 30°C, e o sistema aguarda até que se estabilize nessa temperatura. Ao atingir a temperatura programada (30°C), inicia-se automaticamente as medidas de detecção do gás de interesse, indicando assim o fim da rotina de condicionamento.

Para as medidas de detecção do gás, aplica-se uma diferença de potencial de 1 Volt entre os contatos elétricos do sensor, e inicia-se a mediação de corrente que passa pelo sistema. Aplica-se também um fluxo de argônio constante (300 sccm), correspondente ao fluxo total que irá passar no sistema, e continua-se monitorando a corrente do circuito. Após aproximadamente 15 segundos aplicando somente o fluxo de argônio e medindo a corrente do circuito, cria-se a linha de base da medição conforme ilustra a primeira etapa da figura 22. A partir daí o fluxo de argônio é reduzido (270 sccm) e liga-se o fluxo de CO₂ (30 sccm) conforme a segunda etapa da figura 22, referente a uma concentração de 10%. Então, uma mudança na condutividade do elemento sensível é observada pelo monitoramento da corrente, de forma que ocorre um aumento da resistência, ou seja, o equivalente a uma diminuição da corrente. O fluxo total da mistura é correspondente ao fluxo total de argônio aplicado na linha de base, mantendo sempre o fluxo total do sistema constante, ou seja:

$$\text{Fluxo de argônio} = \text{Fluxo de CO}_2 + \text{Fluxo de argônio}_{(\text{Detecção})} = \text{Fluxo Total do Sistema} \quad (4.1)$$

Essa condição é imposta para garantir que a medição feita é de fato a detecção de CO₂ e não a variação do fluxo dos gases.

A concentração de CO₂ na mistura (CO₂ + argônio) é dada por:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{Fluxo de CO}_2}{\text{Fluxo Total}} \times 100\% \quad (4.2)$$

Assim são aplicadas variadas concentrações de CO₂ em argônio na câmara contendo o sensor, a fim de distinguir as diferentes concentrações através do monitoramento da corrente do circuito.

Depois de 70 segundos aplicando a mistura (CO₂ + argônio) na câmara, desliga-se o fluxo de CO₂ e retorna-se com o fluxo de argônio total (300 sccm), para que ocorra a dessorção de CO₂ no elemento sensível, e conseqüentemente, a corrente do circuito retorne a seu estado inicial conforme ilustrado na última etapa da figura 22.

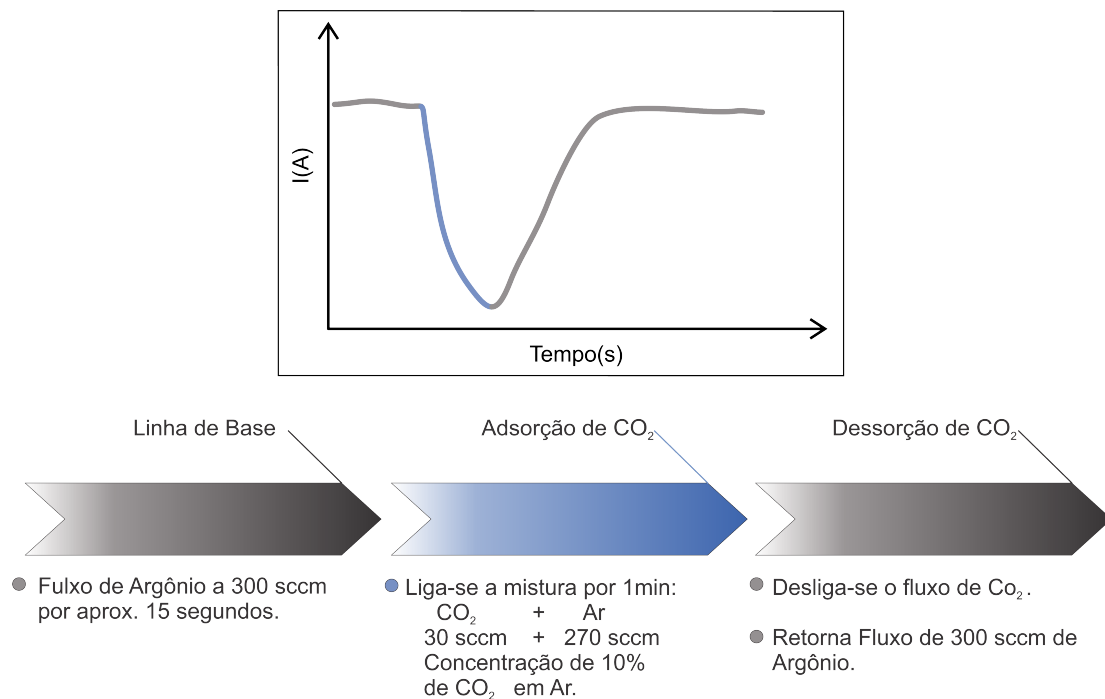


Figura 22 – Etapas realizadas para coleta de uma medida de concentração de 10% de CO₂ em argônio.

Na figura 23 apresenta-se uma curva típica do monitoramento da corrente durante a detecção de CO₂ em argônio, a uma concentração de 5 e 10% e temperatura da câmara fixa em 30°C.

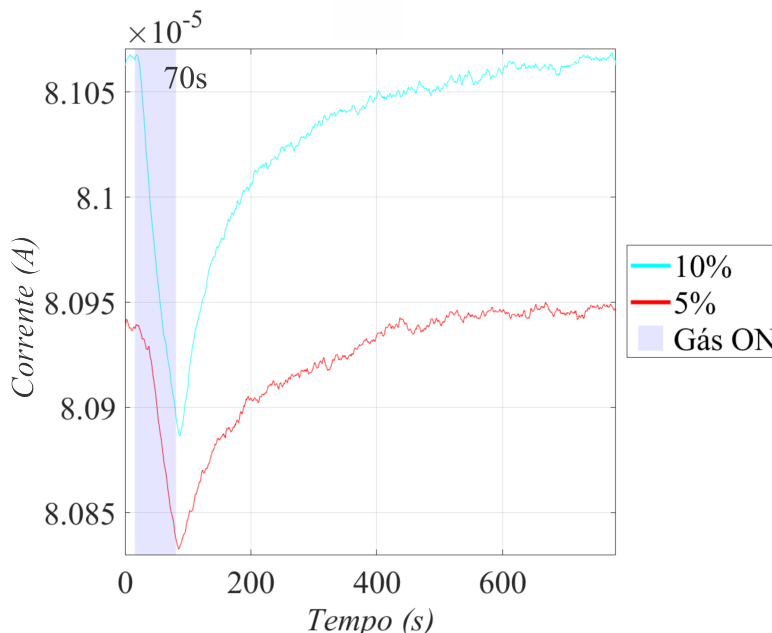


Figura 23 – Curvas $I \times \text{Tempo}$ para o dispositivo NTC padrão, em exposição à 5 e 10% de CO₂ em ambiente de argônio, com tempo de exposição (região realçada em azul) igual a 70 segundos.

Como os dispositivos podem apresentar diferentes valores de resistência e consequentemente diferentes valores de corrente, para estabelecer uma comparação entre os sensores frequentemente utiliza-se à normalização ou Ganho definido como:

$$\text{Ganho} = \frac{|(I_{\text{CO}_2} - I_{\text{Base}})|}{I_{\text{Base}}} \times 100\% \quad (4.3)$$

Onde I_{CO_2} é o valor da corrente em exposição ao CO₂ e I_{Base} é o valor inicial da corrente na ausência de CO₂. Assim obtém-se o gráfico de ganho para as concentrações de 5 e 10% em ambiente de argônio apresentado na figura 24.

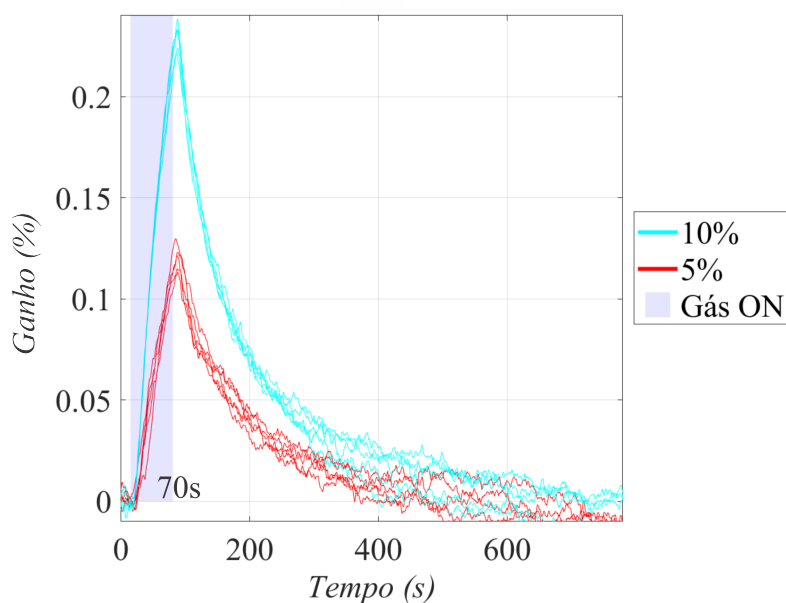


Figura 24 – Curvas de Ganho x Tempo para uma exposição à 5 e 10% de CO₂ em argônio, obtida através da equação 4.3.

Este resultado demonstra o potencial do sensor para detecção de CO₂ em ambiente de argônio. A partir daqui, iniciou-se a investigação no desenvolvimento e aprimoramento do sensor baseado em tinta de nanotubos.

4.1.2 Teste com diferentes materiais

Realizou-se uma investigação utilizando diferentes materiais para verificar o desempenho destes quanto a detecção de CO₂, e compara-los com os resultados utilizando a tinta de nanotubos padrão. Com isso, apresenta-se a tabela 6 indicando os diferentes materiais testados, o procedimento de preparação das amostras e os responsáveis pelo fornecimento dos materiais, além do período em que foram realizados os testes. A escolha destes materiais foi motivada através de trabalhos presentes na literatura.

Material	Preparação	Data
Filme de PANI + nanopartículas de SiO ₂ (PH 1.5, espessura do filme de 158 nm)	Filmes finos preparados pela professora Taíse Manhadosco do Departamento de Física da UFOP.	Julho de 2021
Filme de PANI sem nanopartículas (PH 1.5, espessura do filme de 185 nm)	Filmes finos preparados pela professora Taíse Manhadosco do Departamento de Física da UFOP.	Julho de 2021
Filme de PANI + nanopartículas de Au (PH 6, espessura do filme de 14.5 nm)	Filmes finos preparados pela professora Taíse Manhadosco do Departamento de Física da UFOP.	Julho de 2021
Grafeno com evaporação de 3 nm de Al ₂ O ₃	Dispositivo 2D de grafeno obtido através de esfoliação mecânica, com evaporação térmica de 3 nm de Al ₂ O ₃ , preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Agosto de 2021
Grafeno com contato de cromo oxidado	Dispositivo 2D de grafeno obtido através de esfoliação mecânica, com evaporação térmica de contatos elétricos de cromo oxidado e Au, preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Agosto de 2021
Dispositivo de grafeno + Nanorods de ouro com grupos amidas	Dispositivo 2D de grafeno esfoliado preparado pela equipe CTNano-UFMG + funcionalização com nanorods de Au preparados pela equipe da Prof. Lívia/CTNano-UFMG.	Setembro de 2021
Dispositivo de monocamada de Grafeno Epitaxial, com tratamento de 30 min em atmosfera de O ₂	Dispositivo 2D de grafeno epitaxial preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Setembro de 2021
Dispositivo de monocamada de Grafeno epitaxial com tratamento com atmosfera de H ₂	Dispositivo 2D de grafeno epitaxial preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Setembro de 2021
Dispositivo de MoS ₂ com contatos elétricos de ouro (Au)	Dispositivo 2D de monocamada de MoS ₂ com contatos elétricos de Au preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Setembro de 2021
Dispositivo de MoS ₂ com contatos elétricos de prata (Ag)	Dispositivo 2D de monocamada de MoS ₂ com contatos elétricos de Ag preparado pela equipe CTNano-UFMG.	Setembro de 2021

Tabela 6 – Diferentes nanomateriais testados para detecção de CO₂.

Realizou-se também, testes em dispositivos onde misturou-se a tinta de NTC padrão funcionalizada com diferentes nanomateriais, visando tanto o aumento do ganho do sensor, quanto a melhora na diferenciação de distintas contaminações de CO_2 . A tabela 7, apresenta os diferentes materiais testados, o procedimento de funcionalização, além do período em que foram realizados os testes. Neste caso, adotou-se duas principais abordagens para funcionalização: Depositou-se uma camada do novo material sobre a tinta de nanotubos padrão já em substrato ou realizou-se uma mistura da tinta padrão com novo material e pulverizou-se sobre o substrato.

Material	Preparação	Data
Dispositivo NTC + ZnO em pó	Dispositivo com pulverização de duas camadas de Tinta NTC previamente misturada com suspensão de ZnO.	Julho de 2021
Dispositivo NTC + 3 nm de TiO_2 evaporado	Evaporação térmica de 3 nm de TiO_2 sobre o dispositivo NTC padrão.	Julho de 2021
Dispositivo preparado com mistura de tinta NTC + pó comercial de Al_2O_3	Dispositivo com pulverização de duas camadas de Tinta NTC previamente misturada com suspensão de Al_2O_3 .	Agosto de 2021
Sílica fornecida pela Jordana (equipe do professor Manuel)	Dispositivo com pulverização de duas camadas de Tinta NTC + 1 camada de suspensão de partículas de Sílica. A Sílica foi cedida pelo Professor Manuel/CTNano-UFMG	Outubro de 2021
Dispositivo NTC + 1 camada de MOF/Mg	Dispositivo com pulverização de duas camadas de Tinta NTC + 1 camada de suspensão de partículas de MOF contendo Mg. O Material MOF + Mg cedido pela doutoranda em Física Juliana Assunção da UFMG.	Novembro de 2021

Tabela 7 – Diferentes nanomateriais utilizados para funcionalizar dispositivos NTC.

Dentre todos estes materiais e abordagens, a tinta de nanotubos padrão sempre apresentou o maior ganho e melhor identificação das concentrações de CO_2 aplicadas em ambiente de argônio. Com isso, definiu-se o uso da tinta de nanotubos padrão para confecção dos sensores. A partir desta seção, todos os resultados apresentados neste trabalho são de sensores confeccionados com a tinta de nanotubos padrão.

4.2 Medidas CO₂ em ambiente de CH₄

Após os resultados promissores de detecção de apenas CO₂ em atmosfera inerte de argônio, passou-se a detectar contaminações de CO₂ em atmosfera de CH₄, o principal elemento que compõe o gás natural, conforme a configuração do sistema demonstrado na seção 3.3.2. Então, a amostra passa pelos mesmos procedimentos conforme descrito em 4.1, com a diferença na troca do gás argônio pelo CH₄ durante a etapa de detecção. Então, após o procedimento de condicionamento, cria-se uma linha de em um fluxo de 300 sccm de argônio por aproximadamente 10 minutos conforme ilustra a primeira etapa da figura 25. Depois, o fluxo de argônio é desligado e liga-se o fluxo de mistura (CO₂ + CH₄) por 18 min (1080s) conforme ilustra a segunda etapa da figura 25, referente a uma concentração de 10%. O fluxo total da mistura é correspondente ao fluxo total de argônio aplicado na linha de base, mantendo sempre o fluxo total do sistema constante, ou seja:

$$\text{Fluxo de argônio} = \text{Fluxo de CO}_2 + \text{Fluxo de CH}_4 = \text{Fluxo Total do Sistema} \quad (4.4)$$

Depois de 18 min aplicando a mistura (CO₂ + CH₄) na câmara, desliga-se o fluxo de mistura e retorna-se com o fluxo de argônio total (300 sccm), para que ocorra a dessorção de CO₂ no elemento sensetivo, e conseqüentemente, a corrente do circuito retorne a seu estado inicial conforme ilustrado na última etapa da figura 25.

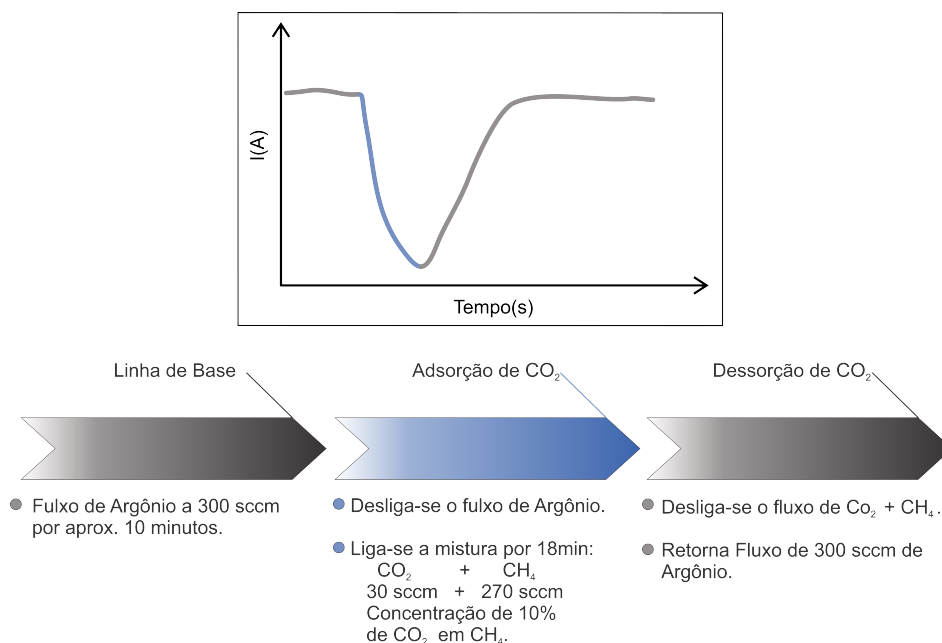


Figura 25 – Etapas realizadas para coleta de uma medida de concentração de 10% de CO₂ em CH₄.

Essas medidas foram realizadas na época em que o sistema de medidas ainda não estava totalmente otimizado, onde o forno apresentava formato em cruz, sem o misturador padrão empregado atualmente. Portanto, nesta configuração verificou-se que, para medidas em sequência aleatória de concentrações na faixa de 1 a 10%, com tempo curto de 100 segundos em exposição ao CO₂, não foi possível distinguir claramente todas as concentrações. Por esse motivo, adotou-se um tempo de exposição mais longo ao CO₂ em torno de 18 min (1080s). Esse aumento no tempo de exposição, causou também um aumento no tempo de desorção. Deste modo, a medida completa passou a durar em torno de 1 hora. A figura 26 mostra esse resultado.

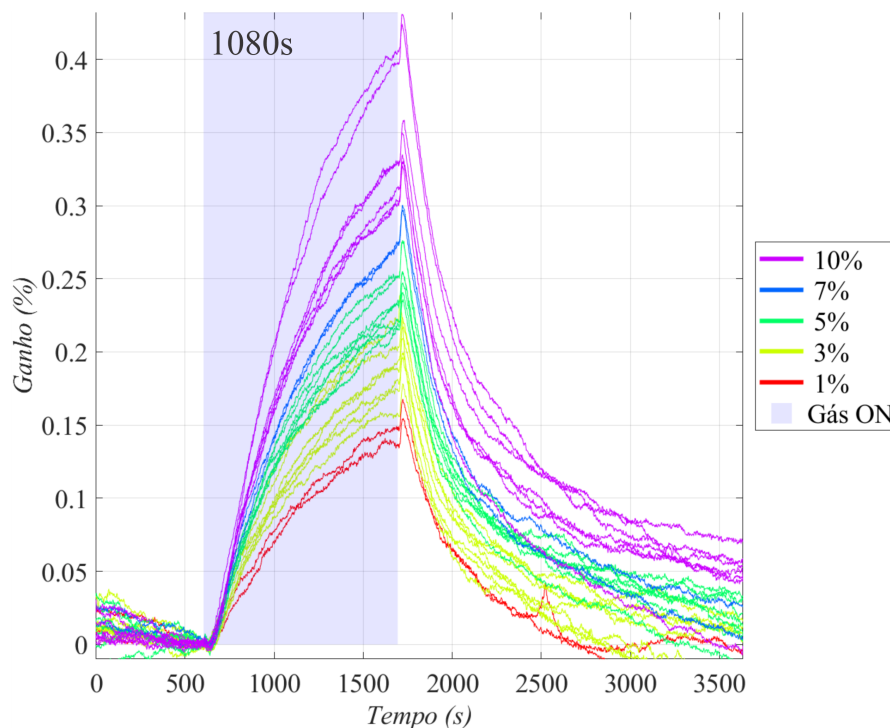


Figura 26 – Curvas de Ganho x Tempo para uma exposição de diferentes concentrações de CO₂ em CH₄, obtida através da equação 4.3.

Observa-se na figura 26 um valor de ganho máximo próximo de 0,4% para a concentração de 10%, além disso existe uma separação visual entre as curvas de cada concentração aplicada, com exceção de poucas sobreposições de curvas entre as concentrações de 3 e 5% (aprox. 3 curvas sobrepostas). Considerando detecção de CO₂ em ambiente de CH₄, ou seja, um ambiente um pouco mais próximo de uma aplicação real, o sensor foi capaz distinguir as diferentes concentrações.

4.3 Detecção de CO₂ em Gás Natural

Depois dos resultados promissores de detecção de CO₂ em ambiente de CH₄, decidiu-se aproximar o sistema ainda mais da realidade em que será aplicado, por meio da incorporação um cilindro de gás natural abastecido em posto de combustíveis, conforme descrito na seção 3.3.3. Esta seção mostra como são realizadas as medidas de detecção de CO₂ em GN, resultados obtidos nas medições, abordagens para calibração e estimativa das concentrações medidas pelo sensor.

4.3.1 Caracterização elétrica do elemento sensitivo

A caracterização elétrica do elemento sensitivo em GN, é semelhante ao descrito na seção 4.1, a diferença é que utiliza-se de três gases (argônio, CO₂ e GN) para realização das medidas. Então, após o procedimento de condicionamento em argônio, realiza-se as medições conforme ilustra as etapas da figura 27. Inicialmente, meça-se uma linha de base em argônio (300 sccm) por 3 minutos. Depois o argônio é desligado e liga-se um fluxo de mistura (CO₂ e GN) por 60 segundos. Finalmente o fluxo de mistura é desligado e liga-se o fluxo de argônio (300 sccm) para dessorção da mistura. O fluxo total do sistema é constante e dado por:

$$\text{Fluxo de argônio} = \text{Fluxo de CO}_2 + \text{Fluxo de GN} = \text{Fluxo Total do Sistema} \quad (4.5)$$

A concentração de CO₂, na mistura continua sendo dada por:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{Fluxo de CO}_2}{\text{Fluxo Total}} \times 100\% \quad (4.6)$$

Assim são aplicadas variadas concentrações de CO₂ em GN na câmara contendo o sensor, a fim de distinguir as diferentes concentrações através do monitoramento da corrente do circuito.

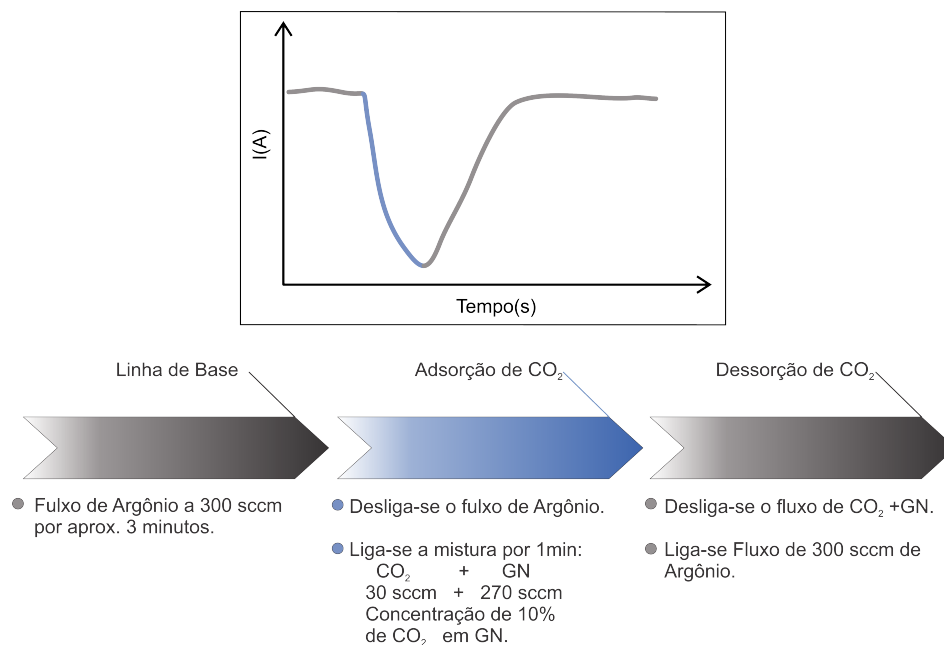


Figura 27 – Etapas realizadas para coleta de uma medida de concentração de 10% de CO₂ em GN.

Na figura 28 apresenta-se uma curva típica do monitoramento da corrente durante a detecção de 10% de CO₂ em GN e temperatura da câmara fixa em 30°C.

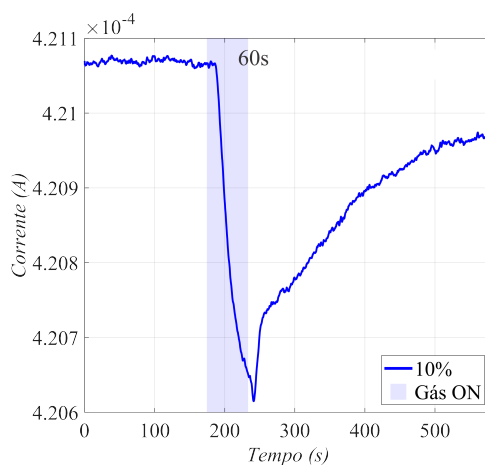


Figura 28 – Curva $I \times \text{Tempo}$ para o dispositivo NTC padrão, em exposição à 10% de CO₂ em ambiente de GN, com tempo de exposição (região realçada em azul) igual a 60 segundos.

Portanto, definiu-se a utilização desta configuração para realização dos experimentos de detecção de CO₂ em GN.

4.3.2 Determinação do tempo de exposição aos gases

Para determinar o tempo de exposição do sensor ao gás de detecção, realizou-se o procedimento de condicionamento, e, logo em seguida, um experimento com diferentes tempos de exposição a 10% de CO₂ em GN, em temperatura fixa de 30°C e pressão atmosférica. Verificou-se que a linha de base (região antes de ligar o CO₂ + GN) e a região de dessorção de gás (após desligar o CO₂ + GN) nas curvas de Ganho x Tempo não contribuem para análise dos gráficos, deste modo, serão apresentados gráficos com zoom na região de interesse. A figura 29 apresenta dois diferentes regimes de adsorção: um regime rápido com saturação em torno de 60s, e um regime lento com saturação em torno de 300s. A condição de regime rápido (60s) pode ser visto na figura 29 entre a seta de cor preta (momento em que o fluxo da mistura é ligada) e amarelo (momento em que o fluxo da mistura é desligada). A condição de regime lento (300s) está entre a seta de cor preta e roxa.

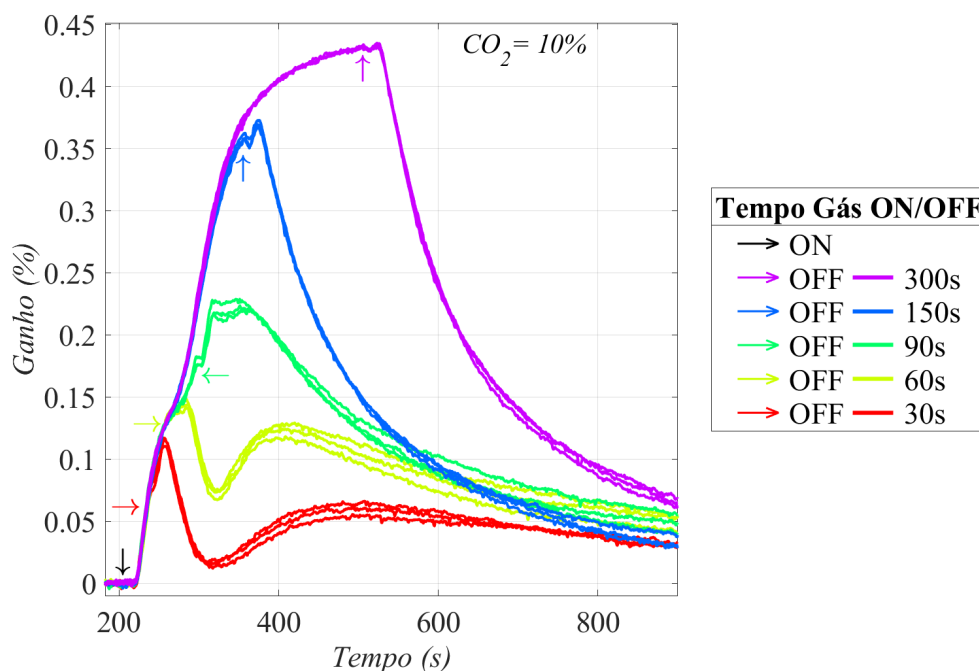


Figura 29 – Curvas de Ganho × Tempo para diferentes tempos de exposição à 10% de CO₂ em T = 30°C e pressão atmosférica. A seta preta indica o tempo em que o CO₂+GN foi ligado, a seta vermelha, verde limão, verde claro, azul e lilás indicam os tempos em que o CO₂+GN foi desligado correspondentes a 30, 60, 90, 150 e 300 s, respectivamente.

Posteriormente, realizou-se medidas de diferentes concentrações de CO₂ em GN, para os tempos de exposição de 60s e 300s de mistura, conforme apresentado na figura 30. De acordo com o resultado apresentado anteriormente, o tempo de exposição em 60s adotado para esse teste, apresenta o máximo ganho para o regime de saturação rápida. Já o tempo de 300s, corresponde ao regime de saturação mais

lento. Neste experimento a temperatura foi mantida fixa em 30°C e pressão atmosférica. Nota-se que, em oposição as curvas de 60s de exposição, as curvas com tempo de 300s não seguem um padrão específico que pode ser associado com cada concentração de CO₂ aplicada, tal como o ganho máximo ou área das curvas. Deste modo, a melhor opção é trabalhar no regime mais rápido de adsorção, com melhor identificação entre as concentrações e menor tempo total de medida. Então, como procedimento padrão, fixou-se o tempo de exposição ao gás de detecção igual a 60s. Portanto, desta seção em diante todos os gráficos com a região realçada em azul correspondem ao tempo de fluxo de mistura (CO₂ + GN) ligado por 60s (Gás ON).

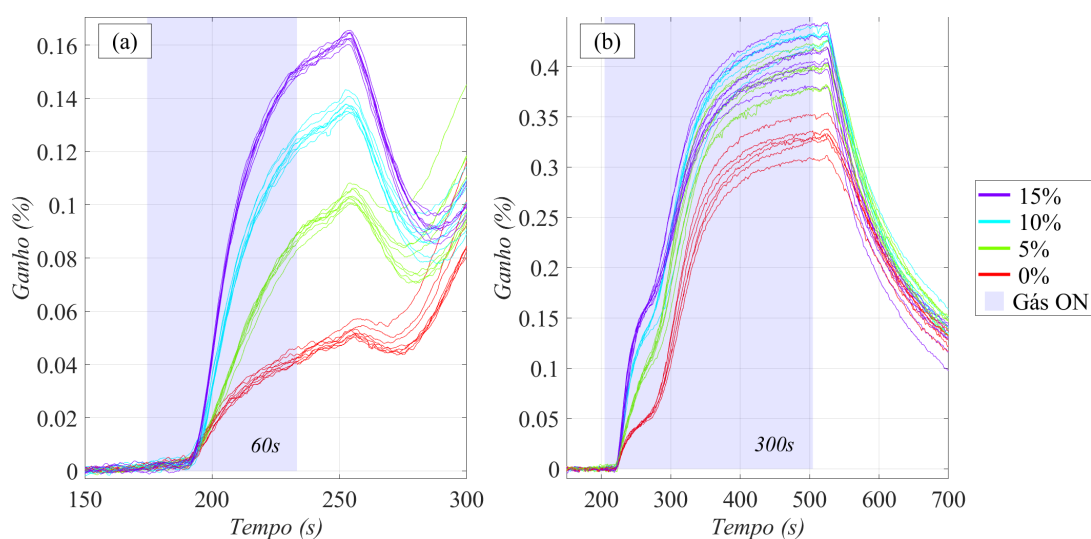


Figura 30 – Curvas de Ganho \times Tempo para diferentes concentrações de CO₂ em T=30°C e pressão atmosférica. (a) Medidas com tempo de exposição de 60s; (b) Medidas com tempo de exposição de 300s.

4.3.3 Faixa de operação

Em seguida, a fim de verificar a faixa de operação do sensor, curvas de Ganho x Tempo foram coletadas na condição em que o sensor foi exposto a concentrações aleatórias de 0% (GN puro) até 100% de CO₂ no tempo de 60s, conforme definido anteriormente. A figura 31 nos mostra a capacidade do sensor em distinguir todas as concentrações aplicadas, sem ocorrência de saturação, mesmo para valores altos tal como 100% de CO₂. Em (a) é apresenta-se as curvas completas, em (b) são as mesmas curvas porém focadas na região de interesse.

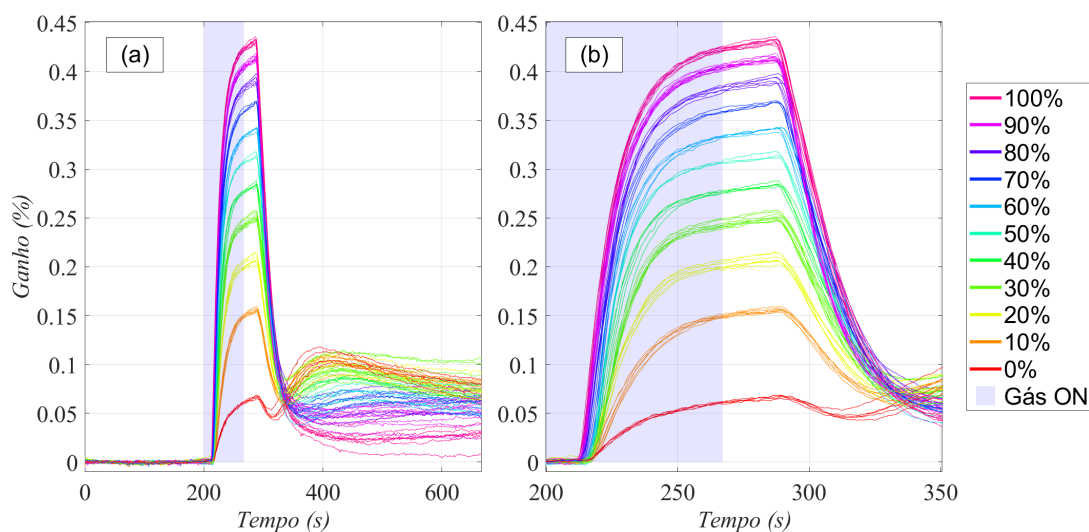


Figura 31 – Curva de Ganho × Tempo para exposição 0% (GN puro) até 100% de CO₂ durante 60s. (a) Curvas completas. (b) Zoom das curvas em (a) focado na região de interesse.

4.3.4 Recuperação do sensor às condições iniciais

Em aplicações reais, provavelmente o sensor será exposto a condições de contaminação, para isso torna-se necessário estabelecer um procedimento de recuperação do sensor (retorno as condições iniciais) e garantir que o mesmo mantenha as características de medições. Para determinar um procedimento de recuperação do sensor, realizou-se diferentes rodadas seguidas de exposição do sensor ao ar e a aplicação de novos procedimentos de condicionamentos a 110°C por 8 horas. Em cada rodada a amostra foi exposta ao ar, condicionada, e, posteriormente, realizou-se medidas de diferentes concentrações de CO₂ de forma aleatória. Ao observar as curvas de Ganho x Tempo somente para concentração de 10% de CO₂ em diferentes rodadas, observa-se que as curvas são praticamente coincidentes (figura 32(a)). Pelos valores de ganho máximo e área média de cada uma das rodadas apresentados na figura 32(b)(c), observa-se que ficaram bem próximos. Esses valores foram calculados na região em que a mistura CO₂ + GN permanece ligada. Portanto, conclui-se que o procedimento de condicionamento é válido para reestabelecer as condições iniciais de ganho do sensor, não sendo alterada de forma significativa as características de medição do sensor, mesmo depois de exposto ao ar e realizados sucessivos procedimentos de condicionamento.

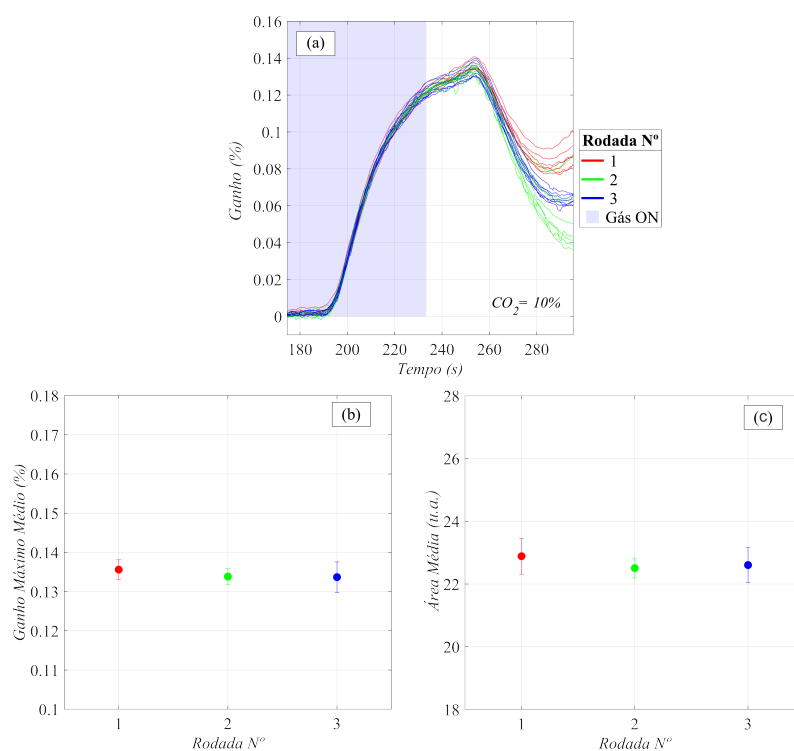


Figura 32 – (a) Curvas de Ganho \times Tempo para exposição 10% de CO₂ em diferentes rodadas; (b) e (c) Ganho máximo e Área média calculados na região CO₂+GN ligado para cada rodada.

4.3.5 Tempo de vida do sensor

Uma característica importante de sensores, é seu tempo de vida. Sensores que necessitam de trocas e manutenções constantes podem não ser muito interessantes devido aos custos, tempo de parada para reparo, manejo por mão de obra qualificada etc. Com isso, faz-se necessário a avaliação do tempo de vida do sensor. Para isso, foram realizadas diferentes rodadas de experimentos que somam mais de 5.000 medidas em um mesmo dispositivo ao longo de 8 meses. Na figura 33 são apresentadas algumas curvas de Ganho x Tempo para cada um dos meses de medidas. Vale ressaltar que ao longo desse período, o sensor foi retirado da câmara e exposto ao ar inúmeras vezes. Observa-se que, mesmo na presença de variações no perfil das curvas em alguns meses, o sensor continua distinguindo as concentrações de 0, 5, 7, 10 e 12% adotadas para estes testes, demonstrando a robustez do sensor desenvolvido e seu potencial para aplicações em longos períodos de tempo.

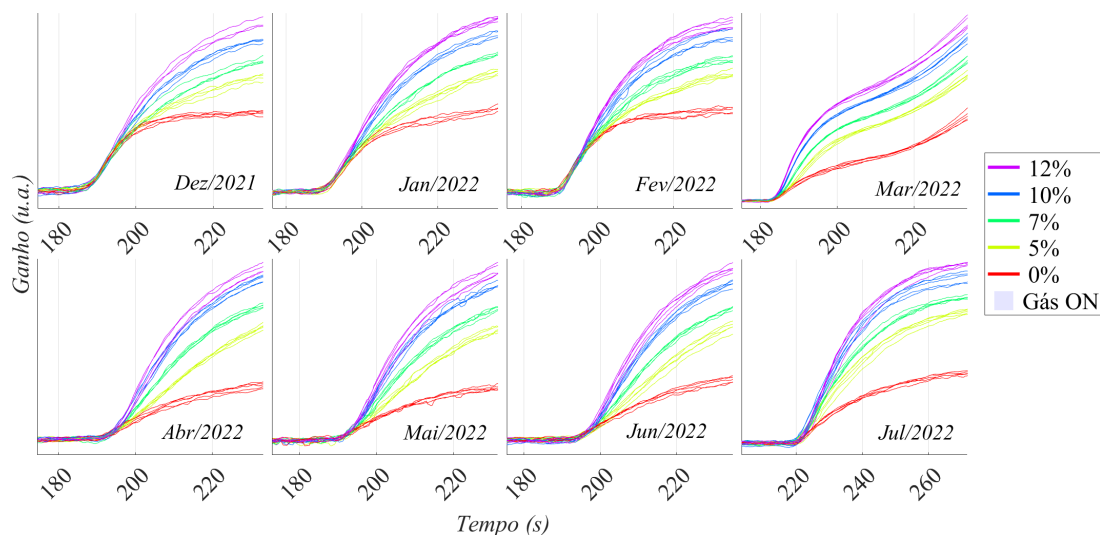


Figura 33 – Tempo de vida do sensor. Curvas de Ganho \times Tempo para diferentes concentrações obtidas em um único dispositivo NTC padrão, em $T = 30^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica, durante 8 meses. O elemento sensível manteve sua capacidade de distinguir diferentes concentrações, confirmando seu longo tempo de vida.

4.3.6 Reprodutibilidade de dispositivos

Para testar a reprodutibilidade da produção de elementos sensíveis, quatro diferentes dispositivos foram fabricados. Em cada rodada de medidas para determinada amostra, coletou-se um total de 30 curvas, sendo 5 medidas por cada concentração de 0 a 12%. Conforme pode ser observado na figura 34, todas as amostras apresentam comportamento geral bastante parecido, além de separação satisfatória entre as diferentes concentrações de CO₂ em GN. Nas figuras 35 e 36 são apresentadas as curvas de calibração em termos do Ganho Máximo Médio x Concentrações e Área Média x Concentrações, respectivamente. Os símbolos em vermelho, verde claro e ciano, correspondem aos dispositivos de reprodução (Rep.) 1, 2 e 3 pintados com a mesma tinta, chamada de tinta 1, o símbolo em roxo, corresponde ao dispositivo de reprodução 4 pintado com uma nova tinta produzida seguido os mesmos procedimentos de preparação, a qual recebeu o nome de tinta 2. Todas as curvas apresentam comportamento linear, mas nem todas possuem valores de inclinação próximos (tabelas 8 e 9), isso não é um problema pois cada sensor possui uma calibração para operação. Isso demonstra que diferentes dispositivos e diferentes lotes de fabricação de tinta, não interfere significativamente na detecção e identificação das concentrações de CO₂ em GN.

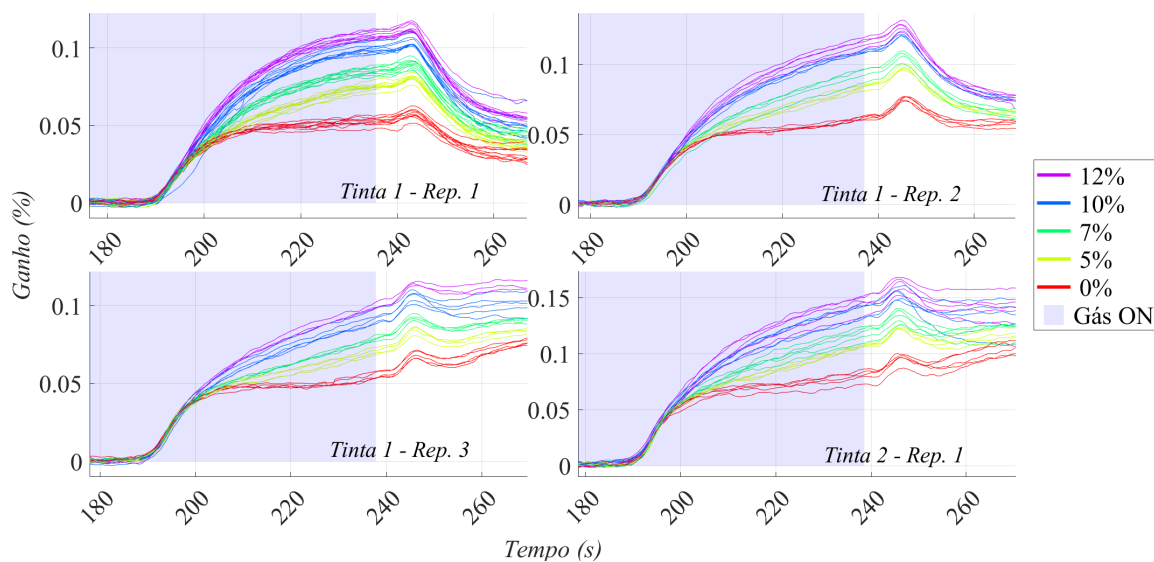


Figura 34 – Reprodutibilidade do elemento sensível. (a) Curvas de Ganho x Tempo para 4 diferentes dispositivos obtidas em $T = 30^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica.

Regressão Linear:

$$y = ax + b \quad (4.7)$$

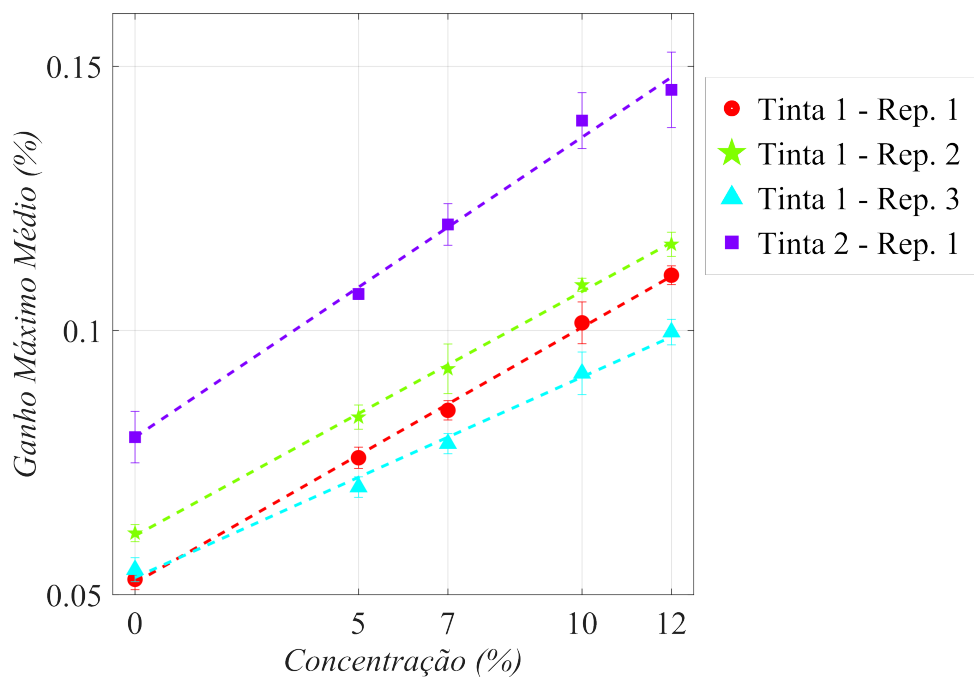


Figura 35 – Curva de calibração em ganho máximo médio para diferentes dispositivos de tinta de NTC.

Coeficientes	Tinta 1			Tinta 2
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1
a	$4.66e^{-3} \pm 0.07e^{-3}$	$4.55e^{-3} \pm 0.13e^{-3}$	$3.79e^{-3} \pm 0.18e^{-3}$	$5.62e^{-3} \pm 0.20e^{-3}$
b	$5.23e^{-2} \pm 0.06e^{-2}$	$6.14e^{-2} \pm 0.10e^{-2}$	$5.33e^{-2} \pm 0.14e^{-2}$	$7.95e^{-2} \pm 0.16e^{-2}$
R ²	1.0000	0.9999	0.9997	0.9999

Tabela 8 – Valores dos coeficientes (a,b e R²) obtidos pela regressão linear feita na figura 35.

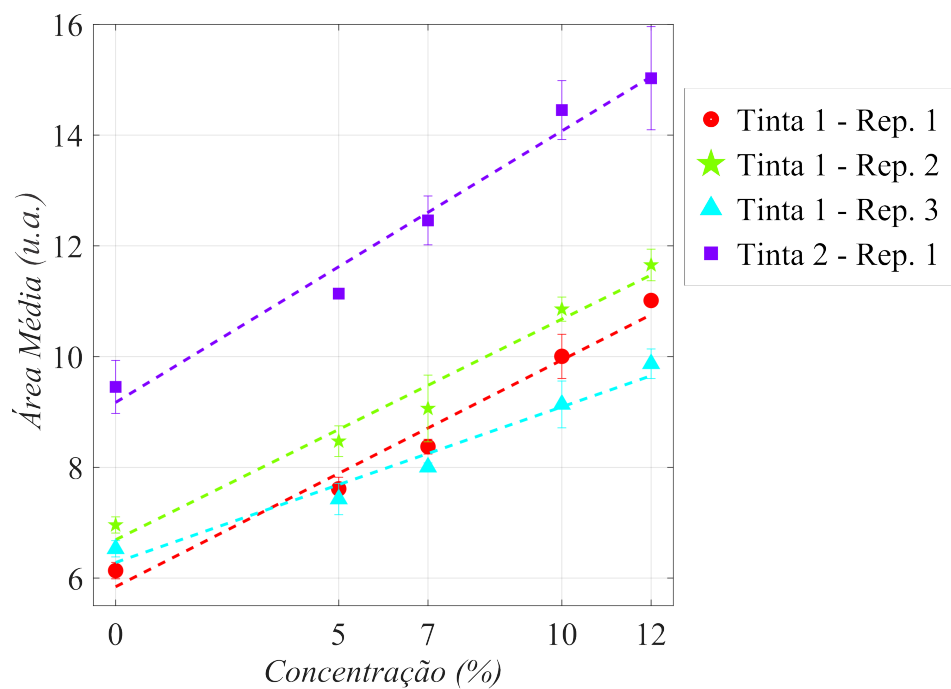


Figura 36 – Curva de calibração em área média das curvas de ganho para diferentes dispositivos de tinta de NTC.

Coeficientes	Tinta 1			Tinta 2
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 1
a	0.40±0.03	0.39±0.03	0.28±0.03	0.48±0.04
b	5.85±0.28	6.72±0.28	6.28±0.24	9.16±0.33
R ²	0.9992	0.9993	0.9993	0.9995

Tabela 9 – Valores dos coeficientes (a,b e R²) obtidos pela regressão linear feita na figura 36.

4.3.7 Efeito de saturação

Sensores podem apresentar condições de saturação após repetidas exposições ao gás de trabalho, interferindo diretamente na precisão das medições. Visando observar possíveis saturações no sensor, realizou-se a coleta de mais de 2.000 curvas em um mesmo dispositivo, ao longo de aproximadamente 15 dias de medidas sem novos procedimentos de condicionamento. Na figura 37 são apresentadas as curvas de Ganho x Tempo para as concentrações de 0, 5, 7, 10, 12 e 15% de CO₂ aplicadas de forma aleatória durante todo o período. Observou-se que ao longo do tempo todas as curvas sofrem um deslocamento global para valores menores de ganho. Porém, a diferença entre ganhos máximos para concentrações adjacentes permanece basicamente constante, não interferindo na capacidade de diferenciação das contaminações de CO₂. Para evidenciar essa afirmação, a figura 38 apresenta os gráficos de Ganho x Tempo para conjuntos de 200 curvas (cerca de 33 horas de medida). Além disso, a figura 39 apresenta os parâmetros de ganho máximo médio e área média da curva de ganho por concentração, bem como seu desvio padrão, calculados no intervalo de exposição ao gás, para as 2.000 curvas coletadas. Como é possível observar, a barra de desvio padrão em cada concentração não sobrepõe a concentração adjacente, mais um indício da capacidade de diferenciação das concentrações utilizando estes parâmetros. Esse resultado demonstra que o sensor pode trabalhar com grandes quantidades de medições sem alterações significativas na detecção e identificação das concentrações de CO₂ em GN.

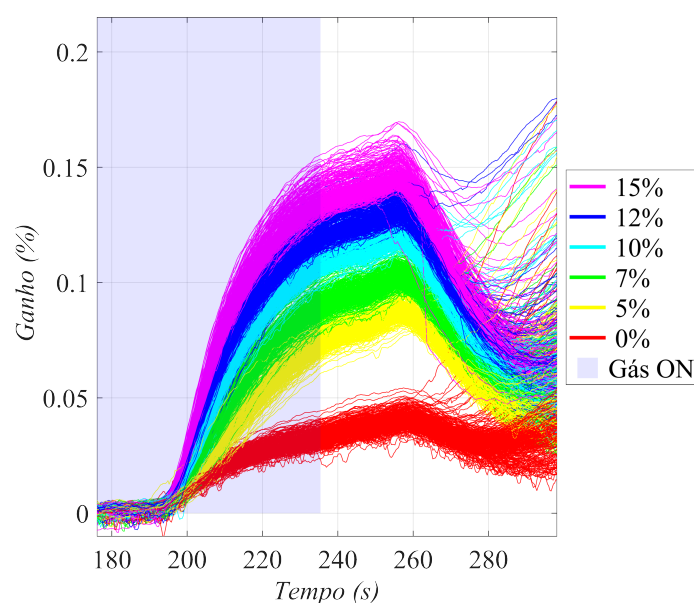


Figura 37 – Estabilidade do sensor ao longo de mais de 2000 mil medidas aleatórias sem interrupção. Curva de Ganho \times Tempo para exposição 0% (GN puro) até 15% de CO₂.

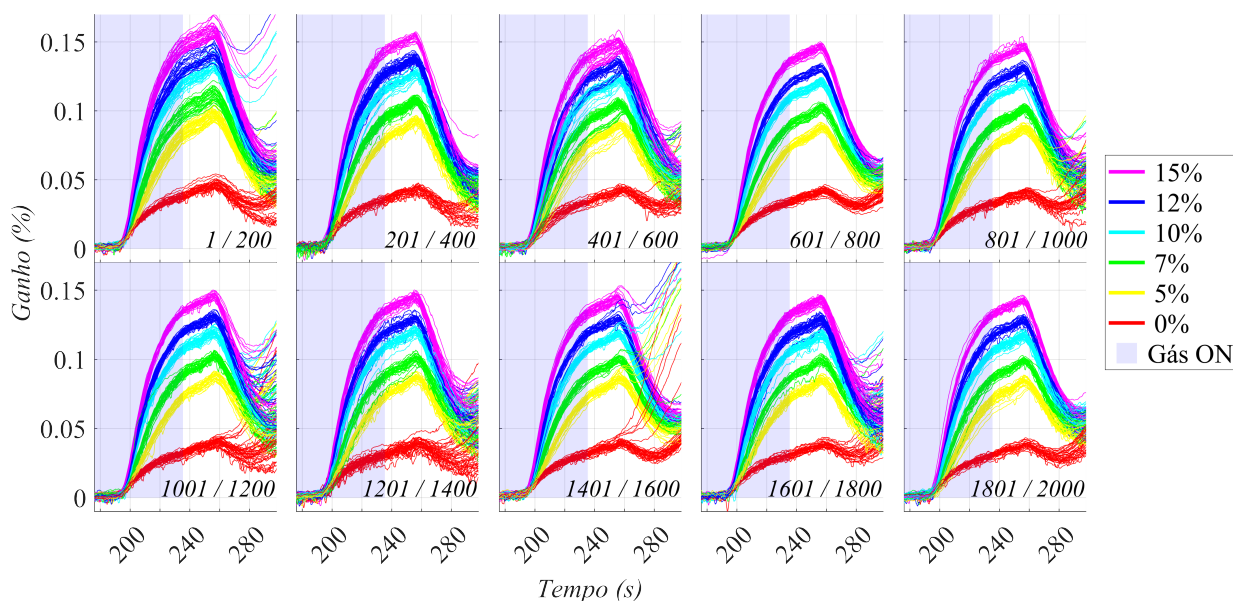


Figura 38 – Curvas de Ganho x Tempo retiradas de 37 e divididas em grupos de 200 em 200 curvas. A numeração logo abaixo indica qual sequencia de curvas o gráfico apresenta, ou seja, a ordem temporal dos grupos.

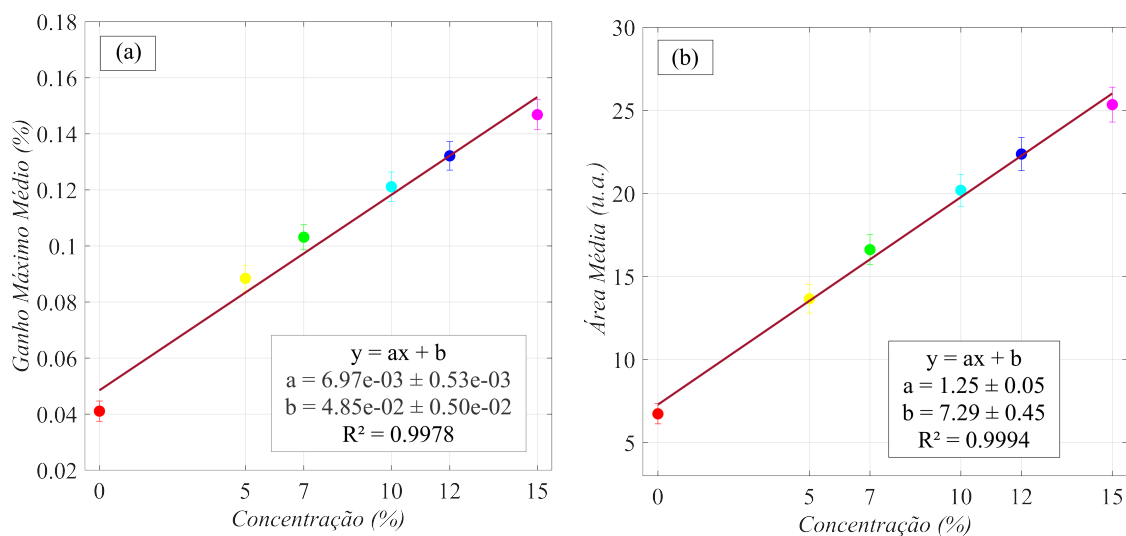


Figura 39 – Curvas de calibração em ganho máximo médio (a) e área média das curvas de ganho (b) para diferentes concentrações das 2.000 curvas coletadas em 37.

4.3.8 Escolha do algoritmo de análise das concentrações

Para determinar as concentrações medidas pelo sensor, utilizou-se a regressão linear e algoritmos de *Machine Learning*. Utilizando-se o conjunto de dados (*dataset*) com mais de duas mil medidas coletadas por um sensor (figura 37), realizou-se uma análise de qual seria o melhor método a ser utilizado, bem como uma avaliação da taxa de acerto, assunto o qual será discutido nesta seção.

4.3.8.1 Dataset

Antes de iniciar o estudo dos métodos de previsão das concentrações, é interessante realizar uma rápida análise a respeito do conjunto de dados utilizado. A tabela 10 mostra a composição do *dataset*, demonstrando ser um conjunto de dados balanceado. Defini-se como balanceado um conjunto de dados que possui quantidades de curvas bem próximas entre as diferentes concentrações.

Concentração (%)	Quantidade de curvas
0	356
5	328
7	367
10	354
12	347
15	325
Total	2077

Tabela 10 – Composição dos dados para análise via Regressão Linear e *Machine Learning*.

Para que o algoritmo tenha um melhor desempenho, analisa-se apenas a região de interesse das curvas de ganho, ou seja, apenas no intervalo de exposição a mistura de gás (CO₂ + GN). Deste intervalo, retira-se informações como ganho máximo e área de cada curva, com sua respectiva concentração, definindo assim um protocolo de avaliação utilizando esses dois parâmetros. Na figura 40(a) é visualmente possível observar uma certa separação entre as concentrações de mistura de gás aplicada, quando analisada com relação aos dois parâmetros de ganho máximo e área. Existe a exceção de alguns pontos que aparecem sobrepostos a concentrações adjacentes, os histogramas da figura 40(b)(c) evidenciam essa informação. Observa-se que uma quantidade abaixo de 50 curvas (em um total de mais de 2.000) apresentam uma certa sobreposição em ambos os histogramas, o que pode ocasionar em concentrações erroneamente previstas pelos modelos a gerados, mas é um número muito baixo em relação a quantidade total de pontos o que provavelmente não será um problema.

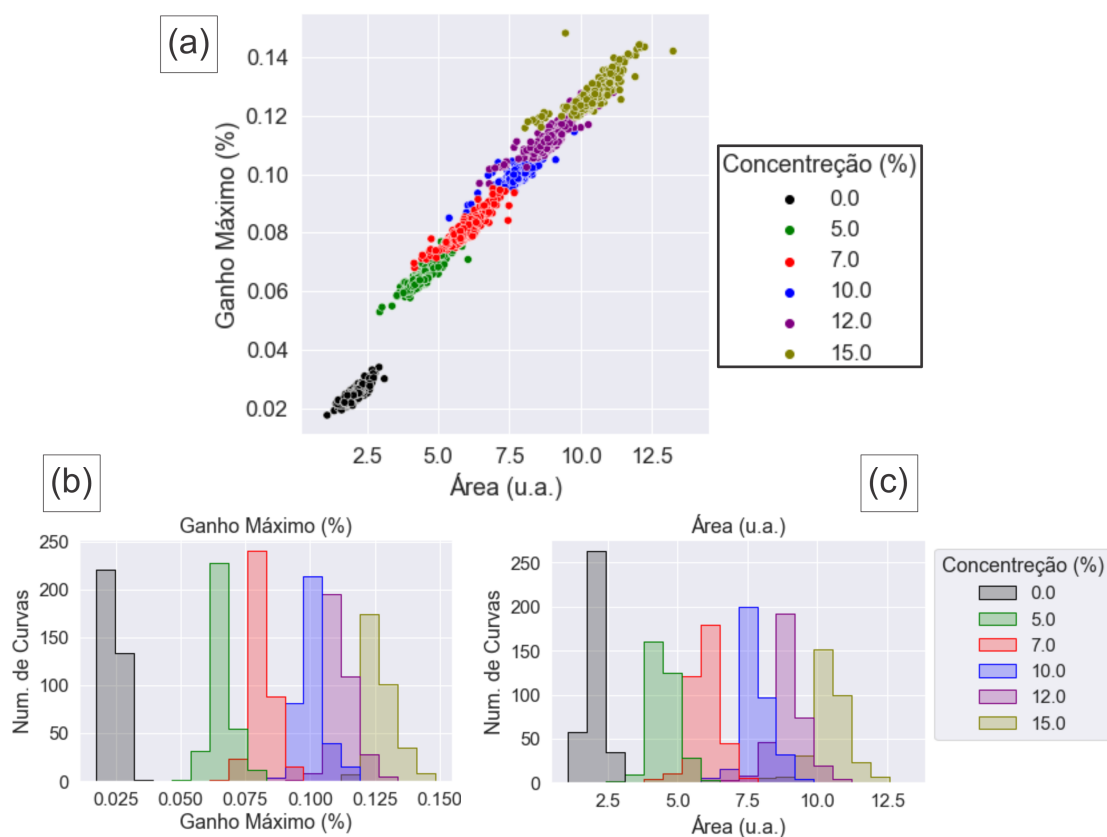


Figura 40 – (a) Curva de avaliação das concentrações através dos parâmetros de ganho máximo e área da curva de cada concentração aplicada; (b) e (c) Histogramas das concentrações avaliados em relação aos parâmetros de ganho máximo e área da curva.

4.3.8.2 Análise por Regressão Linear

Desenvolvi um software em Python exclusivamente para criar um modelo de previsão das concentrações utilizando Regressão Linear. A ideia é obter as taxas de acerto através de um modelo simples como a Regressão Linear, para posteriormente comparar os resultados com os modelos de *Machine Learning*.

Inicialmente, dividiu-se os dados da seguinte maneira:

- Pacote 1: 80% (1661 curvas).
- Pacote 2: 20% (416 curvas).

Utiliza-se o Pacote 1 para gerar o modelo de Regressão Linear. Posteriormente utiliza-se o Pacote 2 para testar o modelo gerado e avaliar seu desempenho. Inicialmente avaliamos os resultados através das métricas escolhidas, sendo estas, o coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrático médio (MSE), os quais estão demonstrados na tabela 11. Vale ressaltar que valores de (R^2) próximos de 1 são ideais; enquanto para o MSE valores próximos de 0 são ideais.

Regressão Linear:

$$y = ax + b \quad (4.8)$$

Parâmetro	coef.(a)	Iterc.(b)	R ²	MSE
Área	1.68	-2.93	0.96	0.89
Ganho Máximo	141.02	-3.85	0.97	0.68
Valor Médio	71.35	-3.39	0.97	0.79

Tabela 11 – Valores dos coeficientes e resultados através das métricas escolhidas: coeficiente de determinação (R²) e erro quadrático médio (MSE), obtidos através da Regressão Linear.

Considerando uma precisão de $\pm 0.5\%$ do sensor, avalia-se como correto os valores de previsão obtidos dentro dessa faixa por concentração através do modelo de Regressão Linear. Essa consideração é feita para observar a taxa de acerto do modelo. A figura 41 mostra a matriz de confusão do resultado obtido pelo modelo de Regressão Linear, em relação aos parâmetros de área e ganho máximo. Observa-se que quanto maior o valor obtido no cruzamento entre previsão e concentração real, melhor a taxa de acerto do modelo. Para melhor entendimento do leitor, segue um exemplo de leitura da matriz de confusão: Avaliando a concentração de 0% em relação ao parâmetro de área (figura 41(a)), observa-se que o modelo de Regressão Linear previu 35 curvas como sendo realmente 0%, 33 curvas como sendo de 1% e 3 curvas como sendo de 2%, ou seja, num total de 71 curvas de 0% ele prevê corretamente apenas 35, o correspondente a uma taxa de acerto de aproximadamente 49% para a concentração de 0%.

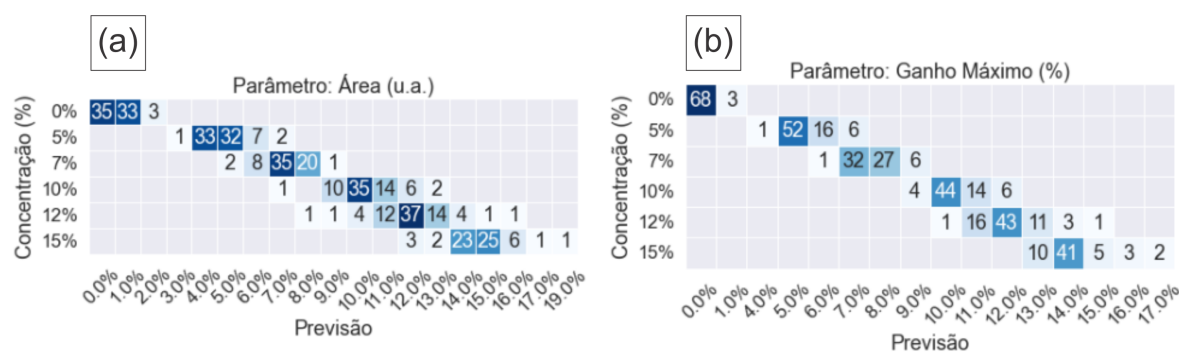


Figura 41 – Matriz de confusão dos resultados obtidos via Regressão Linear.

A tabela 12, exibe as taxas de acerto obtidas por parâmetro, bem como seu valor médio. O modelo de Regressão Linear obteve uma baixa taxa de acerto (53%) nas previsões das concentrações de 0, 5, 7, 10, 12 e 15%, através dos dados obtidos pelo experimento descrito na seção 4.3.7.

Parâmetro	Taxa de acerto (%)
Área	48
Ganho Máximo	59
Valor Médio	53

Tabela 12 – Taxa de acerto do modelo gerado via Regressão Linear.

4.3.8.3 Análise por *Machine Learning*

Para análise via *Machine Learning* também desenvolvi um software em Python exclusivamente para análise dos dados. Para esta análise em questão, seguiu-se as etapas descritas na seção 2.3.1, as quais são ilustradas pela figura 12. Para comparação dos resultados, dividiu-se os dados de maneira semelhante ao modelo de Regressão Linear, e de forma correspondente a primeira etapa da figura 12(a):

- Pacote 1: 80% (1661 curvas).
- Pacote 2: 20% (416 curvas).

Em seguida, os dados do Pacote 1 são inseridos em vários algoritmos, os quais são treinados e testados várias vezes realizando a calibração dos seus respectivos parâmetros pelo método de validação cruzada. Neste caso em questão, aplicou-se uma divisão de 4 partes (*Fold 1* ao *Fold 4*) na utilização deste método. Isso significa que, foram realizados 4 rodadas onde 1248 curvas eram selecionadas para treino e 416 para teste do modelo. Realizou-se uma divisão de 4 partes para que a quantidade de dados de teste neste método seja semelhante a quantidade de dados do Pacote 2, assim tem-se uma boa comparação dos resultados dos modelos finais com os resultados obtidos via validação cruzada. O ideal é que ambos os resultados fiquem muito próximos, pois o método de validação cruzada é uma medida mais confiável. A tabela 13, mostra os resultados obtidos para cada algoritmo utilizando o método de validação cruzada. As métricas utilizadas também foram o coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrático médio (MSE).

Algoritmo	R^2	MSE
Decision Tree	0.984±0.003	0.37±0.07
SVM	0.969±0.004	0.74±0.07
k-NN	0.976±0.003	0.56±0.06
Random Forest	0.984±0.002	0.37±0.06
Gradient Tree Boosting	0.864±0.004	3.20±0.15

Tabela 13 – Valores obtidos através do uso de *Machine Learning* com o método de validação cruzada em relação as métricas escolhidas: coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrático médio (MSE).

Depois de ajustado os parâmetros de cada algoritmo como feito na etapa ante-

rior, pode-se considerar os mesmos como modelos finais. Então, insere-se os dados do Pacote 2 nos modelos ajustados, para avaliar o desempenho dos mesmos com utilização de dados novos. A tabela 14, contém os resultados dos modelos finais em relação as métricas escolhidas. Observa-se que os resultados são muito parecidos com os da tabela 13, onde o procedimento foi realizado com validação cruzada. Isso significa que os modelos gerados mantém a capacidade de previsão constante na utilização de dados novos, sendo assim um bom resultado.

Algoritmo	R ²	MSE
Decision Tree	0.985	0.36
SVM	0.967	0.78
k-NN	0.977	0.54
Random Forest	0.984	0.37
Gradient Tree Boosting	0.865	3.17

Tabela 14 – Valores obtidos através do uso de *Machine Learning* pelos algoritmos com os parâmetros já ajustados, em relação as métricas escolhidas.

É de se esperar que os modelos *Decision Tree* e *Random Forest* demonstrem as melhores taxas de acerto, afinal obtiveram os valores de MSE mais baixos (0.36 e 0.37 respectivamente) em relação aos demais.

A figura 42 mostra a matriz de confusão dos modelos *Decision Tree* e *Random Forest* quando já ajustados e testados com o conjunto de dados do Pacote 2. Pode-se observar que ambos os modelos preveem de forma correta uma quantidade maior de concentrações em relação ao modelo de Regressão Linear, conforme demonstrado na figura 41.

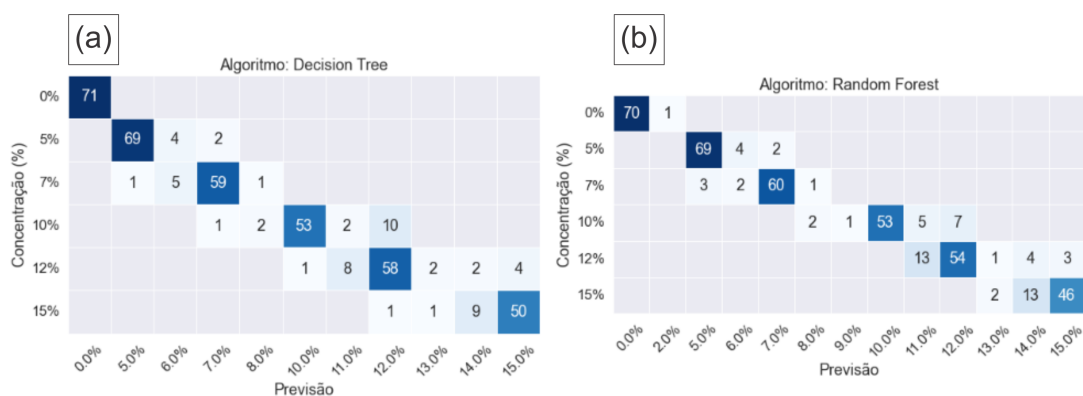


Figura 42 – Matriz de confusão dos resultados obtidos pelos melhores modelos gerados via algoritmos de *Machine Learning*.

Ao analisar a taxa de acerto de cada modelo ajustado, pode-se observar que de fato os modelos *Decision Tree* e *Random Forest* obtiveram melhores desempenhos em relação aos demais, conforme demonstra a tabela 12.

Algoritmo	Taxa de acerto (%)
Decision Tree	87
SVM	55
k-NN	81
Random Forest	85
Gradient Tree Boosting	20

Tabela 15 – Taxa de acerto dos modelos gerados via algoritmos de *Machine Learning*.

A tabela 16, mostra um comparativo de resultados entre os melhores modelos gerados via *Machine Learning* (*Decision Tree* e *Random Forest*) e a Regressão Linear. Observa-se que a menor taxa de acerto (53%) e o maior MSE (0.79), pertencem ao método de Regressão Linear quando comparado aos demais. Enquanto o algoritmo *Decision Tree* obteve a maior taxa de acerto (87%) e o menor MSE (0.36) quando comparado aos demais, sendo este o de melhor desempenho. Portanto, o algoritmo *Decision Tree* é um forte candidato para escolha como algoritmo de trabalho na previsão das concentrações medidas pelo sensor.

Algoritmo	Taxa de acerto (%)	MSE
Regressão Linear	53	0.79
Decision Tree	87	0.36
Random Forest	85	0.37

Tabela 16 – Comparativo de resultados entre os melhores modelos gerados via *Machine Learning* (*Decision Tree* e *Random Forest*) e a Regressão Linear.

4.3.9 Calibração do sensor e avaliação das concentrações

Pensando em uma abordagem mais próxima da realidade em que o sensor será aplicado, discutiremos a seguir os procedimentos de calibração do sensor e avaliação das concentrações utilizando os algoritmos *Decision Tree* e *Random Forest*, os quais obtiveram o melhor desempenho em relação aos demais. Utilizaremos os dois modelos devido ao fato de que ambos obtiveram resultados muito próximos conforme demonstrado na seção anterior, além disso, nesta nova abordagem reduziremos drasticamente a quantidade de dados de treino (de 1248 para 45), podendo afetar diretamente o desempenho dos modelos na previsão das concentrações.

Verificou-se melhores resultados quando analisado os dados de faixa temporal de até 200 curvas (figura 38). Então, a ideia desta nova abordagem é que o sensor passe um tempo calibrando (cerca de 7.5 horas), e um tempo maior prevendo as concentrações (cerca de 26 horas). Este tempo de calibração corresponde às primeiras 45 curvas, ou seja, os dados de treino. As demais curvas coletadas (155 curvas),

terão as concentrações previstas pelo modelo. Pode-se pensar que 7.5 horas é um tempo longo para calibração, mas pode-se utilizar uma arquitetura de dois sensores em paralelo, onde enquanto um mede as concentrações, outro está no processo de calibração e vice-versa. Fato é que essa ideia será discutida em outra fase do projeto, por ora seguiremos com a abordagem sugerida inicialmente nesta seção.

4.3.9.1 Dataset

Utilizou-se o mesmo *dataset* da seção anterior (seção 4.3.8.1), porém o conjunto de dados foi dividido em faixas temporais de até 200 curvas. A tabela 17, mostra os grupos de curvas com suas respectivas quantidades em relação a cada concentração. Observa-se um conjunto de dados com balanceamento variado.

Concentração (%)	Quantidade de curvas por grupo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	36	26	28	42	34	42	38	37	30	29
5	39	27	32	31	36	24	35	33	29	32
7	32	47	46	35	43	35	33	32	25	32
10	31	30	27	35	27	39	31	35	35	47
12	28	49	31	23	34	34	33	27	42	32
15	34	21	36	34	26	26	30	36	39	28
Total	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Tabela 17 – Composição dos dados para análise por grupos.

As figuras 43 e 44, mostram a separação das concentrações para dois grupos diferentes. Observa-se uma certa separação das concentrações quando analisados em relação aos parâmetros de ganho máximo e área nos gráficos 43(a) e 44(a). Porém, analisando apenas os gráficos 43(b)(c) referente ao grupo 1, verifica-se que as concentrações de 7, 10, 12% contêm uma quantidade relevante de dados sobrepostos entre si, enquanto os gráficos 44(b)(c) referente ao grupo 4, apresenta poucos dados sobrepostos. Esta condição pode ser o que ocasionou uma pior taxa de acerto quando avalia-se os dados do grupo 1, enquanto para o grupo 4 obteve-se a melhor taxa de acerto quando analisados via *Machine Learning*, conforme demonstra-se mais adiante.

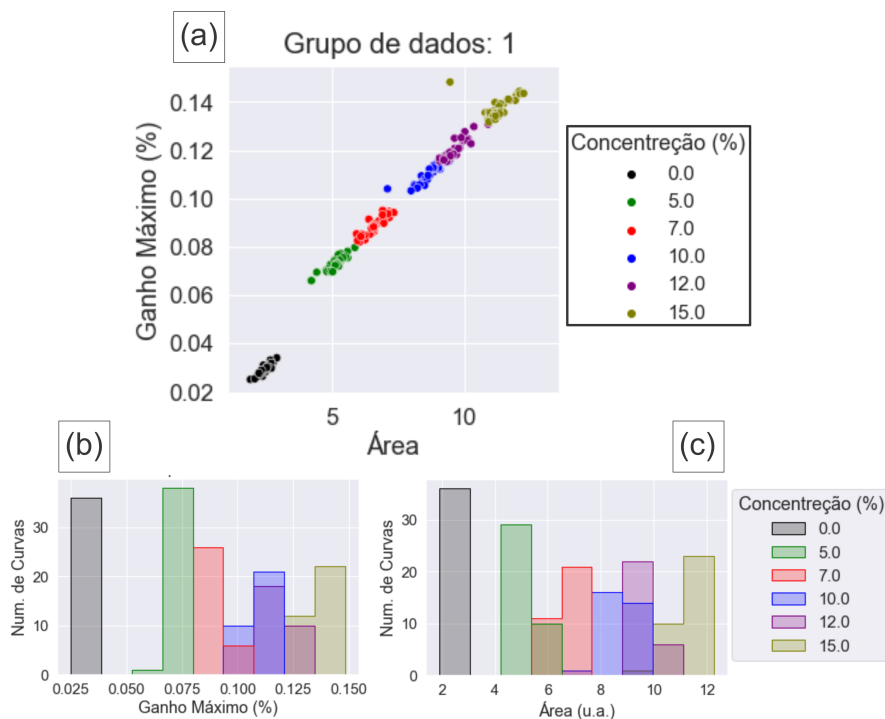


Figura 43 – Gráficos referentes aos dados do grupo de curvas 1 de cada concentração aplicada relacionados aos parâmetros de ganho máximo e área da curva. (a) Separação das concentrações. (b) e (c) Histogramas dos dados.

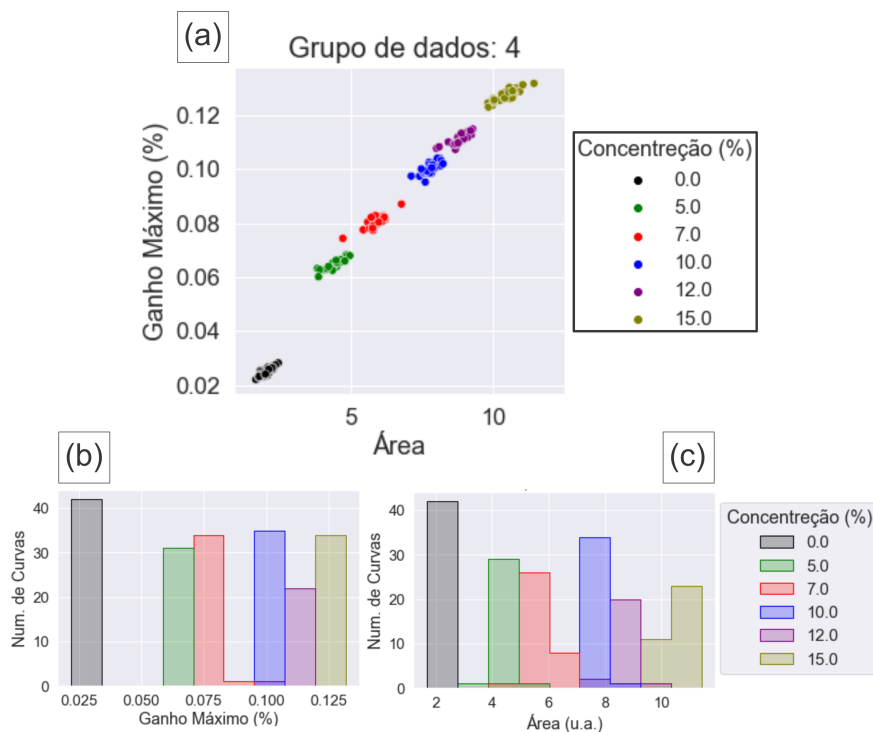


Figura 44 – Gráficos referentes aos dados do grupo de curvas 4 de cada concentração aplicada relacionados aos parâmetros de ganho máximo e área da curva. (a) Separação das concentrações. (b) e (c) Histogramas dos dados.

4.3.9.2 Abordagem por *Machine Learning*

Inseriu-se os dados de treino utilizando os algoritmos *Decision Tree* e *Random Forest* já parametrizados conforme feito na seção 4.3.8.3, e obtém-se os resultados conforme demonstrado na tabela 18 em relação as métricas de R² e MSE por grupo. A tabela 19, mostra um comparativo entre os resultados obtidos com o uso da técnica de validação cruzada (tabela 13) e os valores médios obtidos pela divisão de grupos (tabela 18). Observa-se que os valores médios por divisão de grupos são muito próximos dos valores com validação cruzada, demonstrando que mesmo dividindo em faixa temporal de até 200 curvas a capacidade de previsão do modelo permanece constante.

Métrica: R ²											
	Grupo										
Algoritmo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Valor Médio
Decision Tree	0.951	0.996	0.940	1.00	0.999	0.997	0.993	0.996	0.992	0.996	0.986
Random Forest	0.977	0.988	0.933	0.99	0.999	0.996	0.990	0.998	0.996	0.994	0.987
Métrica: MSE											
Decision Tree	1.28	0.07	1.37	0.00	0.03	0.06	0.17	0.12	0.19	0.08	0.34
Random Forest	0.58	0.23	1.54	0.02	0.03	0.10	0.23	0.06	0.09	0.14	0.30

Tabela 18 – Taxa de acerto para análise por grupos via *Machine Learning*.

Valores com validação cruzada (tabela 13)		
Algoritmo	R ²	MSE
Decision Tree	0.984±0.003	0.37±0.07
Random Forest	0.984±0.002	0.37±0.06
Valores médios da divisão por grupos (tabela 18)		
Decision Tree	0.986	0.34
Random Forest	0.987	0.30

Tabela 19 – Comparativo de resultados entre os valores com validação cruzada (tabela 13) e os valores médios da divisão por grupos (tabela 18) dos modelos via *Machine Learning* (*Decision Tree* e *Random Forest*).

As figuras 45 e 46, mostram a matriz de confusão dos grupos de curvas 1 e 4 respectivamente, em relação aos algoritmos *Decision Tree* e *Random Forest*. Observa-se na figura 45 (Grupo 1), que os modelos acertaram todas as curvas de concentrações de 0 e 5%, erraram a previsão de poucas curvas (de 2 a 4 curvas) de concentrações de 7 e 10% e erraram a previsão de muitas curvas (de 12 a 17 curvas) de concentrações de 12 e 15%. Já na figura 46 (Grupo 4), o algoritmo *Decision Tree* foi capaz de acertar todas as concentrações (46(a)), enquanto o algoritmo *Random Forest* previu de forma errada apenas 3 curvas da concentração de 12% como sendo de 11% (46(b)).

Vale ressaltar que os mapas de calor foram gerados considerando uma precisão de $\pm 0.5\%$ por concentração medida pelo sensor, como feito em seções anteriores.

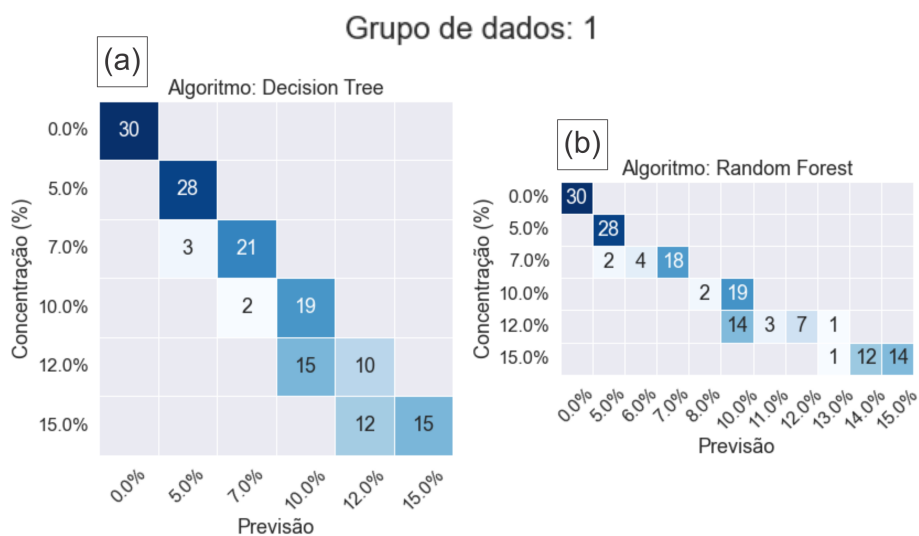


Figura 45 – Matriz de confusão dos resultados obtidos pelo grupo 1, gerado pelos modelos via *Machine Learning*.

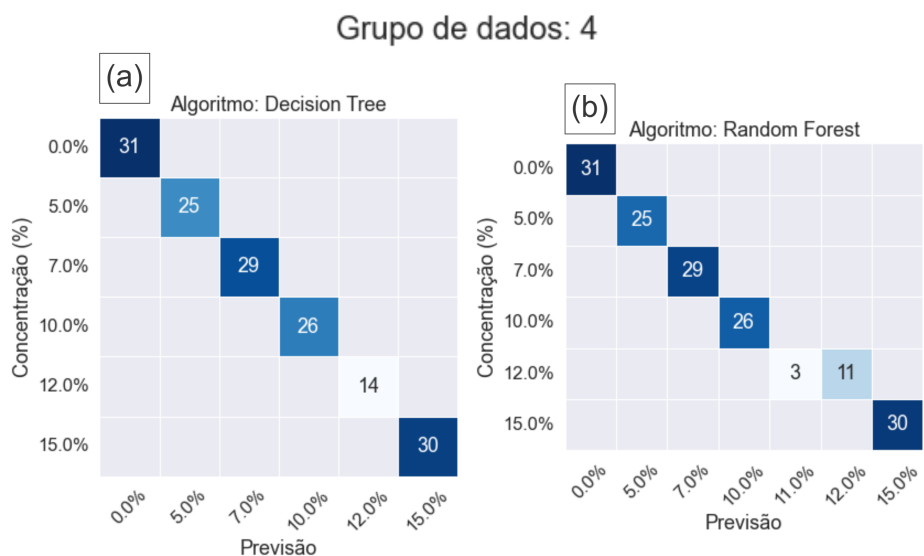


Figura 46 – Matriz de confusão dos resultados obtidos pelo grupo 4, gerado pelos modelos via *Machine Learning*.

A tabela 20, mostra a taxa de acerto para cada grupo, bem como o valor médio. Observa-se que o grupo 1 obteve a pior taxa de acerto: 79% - *Decision Tree* / 75% *Random Forest*; Enquanto o grupo 4 obteve a melhor taxa de acerto: 100% - *Decision Tree* / 98% - *Random Forest*.

Diante da discussão apresentada, conclui-se que o algoritmo *Decision Tree* obteve melhor taxa de acerto média em relação ao algoritmo *Random Forest*, onde se obteve

Algoritmo	Taxa de acerto por grupo (%)										Valor Médio (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Decision Tree	79	95	81	100	99	99	97	99	97	99	95
Random Forest	75	75	77	98	98	97	87	97	95	95	89

Tabela 20 – Taxa de acerto para análise por grupos via *Machine Learning*.

uma taxa de acerto de 95% e 89% respectivamente (tabela 20). Vale ressaltar que essa taxa de acerto é obtida ao considerar uma precisão de $\pm 0.5\%$ por concentração. Com isso, o algoritmo *Decision Tree* é um forte candidato para o trabalho de previsão das concentrações medidas pelo sensor.

5 Mecanismo de interação do CO₂ com o sensor baseado em nanotubos de carbono

Para determinar o mecanismo de interação do gás com o elemento sensível do sensor, realizou-se alguns experimentos, os quais serão discutidos neste capítulo. Inicialmente, observa-se a importância da funcionalização dos nanotubos de carbono na detecção do CO₂ em GN. Posteriormente, demonstra-se a influência da temperatura relacionando resultados da literatura com resultados apresentados neste trabalho. E finalmente, apresenta-se uma proposta de mecanismo de interação entre o gás CO₂ e a “rede” de nanotubos contida no elemento sensível.

5.1 Importância da funcionalização

Sensores foram fabricados a fim de observar o efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono com os grupos funcionais -OH e -COOH na detecção do CO₂. Fabricou-se um dispositivo utilizando tinta de nanotubos sem funcionalização (puro), e um segundo dispositivo com tinta de nanotubos padrão (funcionalizado). Como os nanotubos de carbono sem funcionalização não dispersão em água, foi necessário utilizar como o solvente Dimetilformamida (DMF). Para a deposição da suspensão resultante sobre os contatos metálicos foi utilizada a técnica de *drop casting*. Devido a dificuldade de obter camadas finas por esse método, a amostra resultante apresentou uma resistência em torno de 198 ohms.

A fim de evitar interferência nos resultados devido ao método de preparação, também produziu-se um dispositivo utilizando a tinta padrão com nanotubos funcionalizados pelo método *drop casting*. Este dispositivo apresentou uma resistência em torno de 314 ohms.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura a seguir mostram os dois dispositivos (figura 47). Através dessas imagens percebe-se que o filme produzido com nanotubos não funcionalizados é menos uniforme, com maior presença de aglomerados.

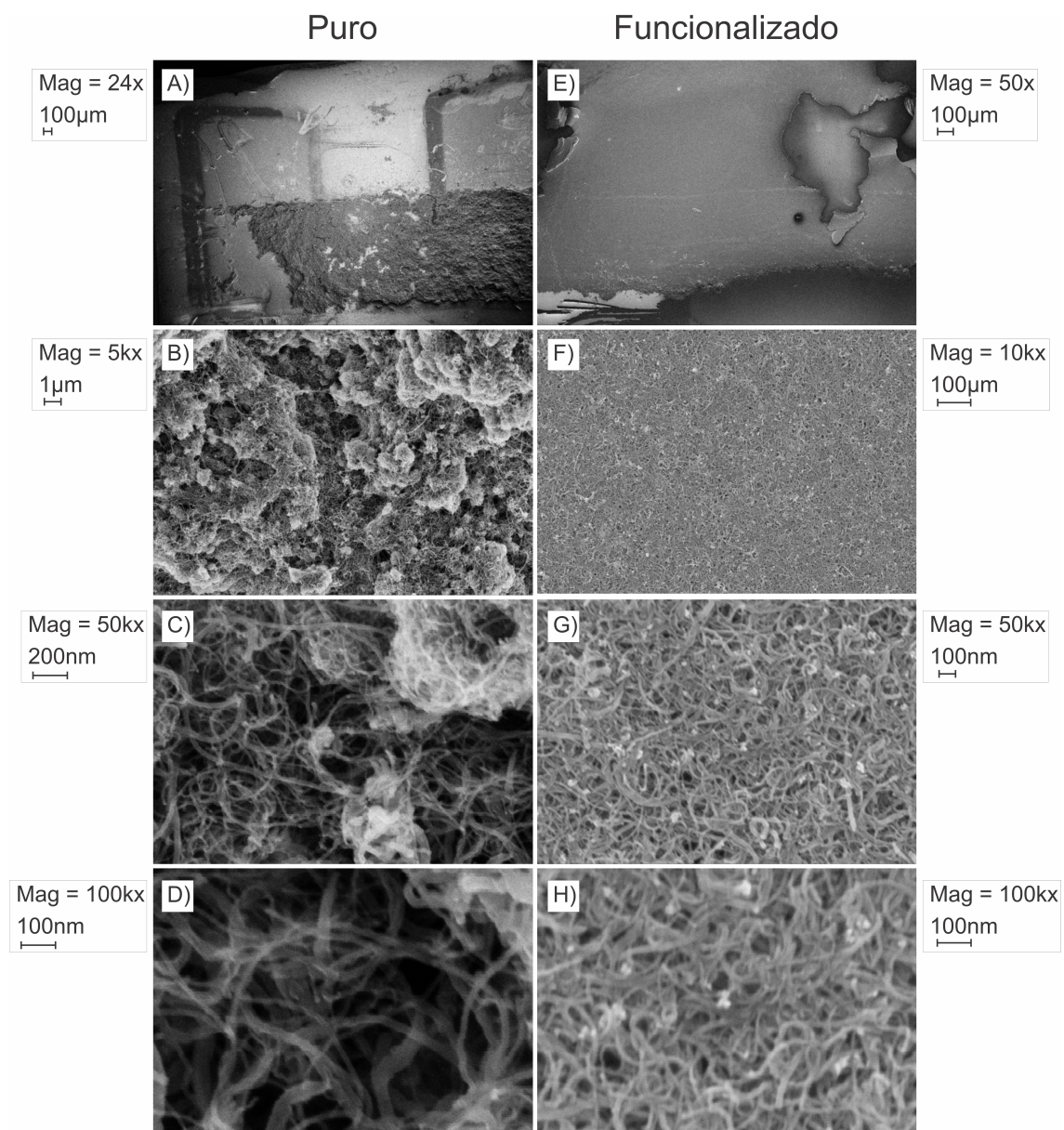


Figura 47 – Imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura. A esquerda dispositivo fabricado com tinta de nanotubos não funcionalizados, a direita dispositivo fabricado com tinta de nanotubos funcionalizados.

5.1.1 Detecção de CO₂ em dispositivo funcionalizado e não funcionalizado

Ambos os dispositivos fabricados foram testados quanto a eficiência na detecção de CO₂ em GN. A figura 48 mostra as curvas de ganho de ambos os dispositivos para uma faixa de concentração de 0 a 15%. Como é possível observar, a figura 48(c) contendo a tinta funcionalizada, manteve o perfil da curva semelhante ao mostrado em resultados anteriores, bem como o ganho máximo (próximo de 0.2%) e a visível separação entre concentrações. Enquanto a figura 48(a)(b), contendo a tinta não funcionalizada, apresenta um valor de ganho máximo muito baixo (abaixo de 0.05%), e não demonstrou separação das concentrações de 5, 7, 10, 12, 15%. Apenas a de 0% é visivelmente separada das demais, mas mesmo assim, muito próxima das outras conforme evidencia a figura 48(b). Isso é um indicativo de que a funcionalização é essencial para a detecção e identificação das concentrações de CO₂ em GN.

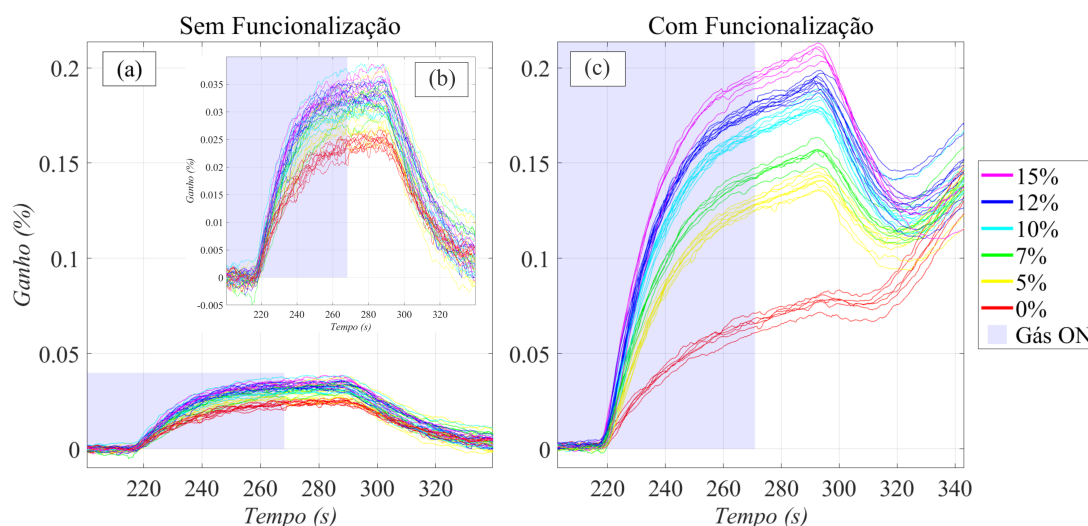


Figura 48 – Curvas de ganho obtidas em medidas de detecção de CO₂ em GN. Em (a), medidas feitas em dispositivo contendo tinta de nanotubos não funcionalizados. Em (b), zoom para evidenciar que não houve separação das curvas em (a). Em (c), medidas feitas em dispositivo contendo tinta de nanotubos funcionalizados.

Cabe ainda ressaltar que o dispositivo funcionalizado preparado pelo método *drop casting*, apresenta uma resistência muito inferior, cerca de uma ordem de grandeza, em comparação aos dispositivos preparados pela técnica padrão (seção 3.2). No entanto, essa diminuição na resistência não afeta a detecção de CO₂, visto que os ganhos obtidos para esse sensor são comparáveis aos dispositivos padrões (seção 4.3.6). Portanto, a resistência do dispositivo, e conseqüentemente a espessura do filme, não parecem afetar na interação do sensor com o gás CO₂.

5.2 Influência da temperatura

Realizou-se um experimento com o objetivo de observar o efeito da temperatura na detecção de CO₂ em GN. Para isso, utilizou-se das mesmas amostras fabricadas para verificação do efeito da funcionalização na detecção (Seção 5.1). Com isso, a amostra contendo a funcionalização e a sem funcionalização foram submetidas a medidas de concentrações de 10% de CO₂ em GN, perante diferentes temperaturas. A figura 49(a) apresenta o ganho máximo obtido em cada temperatura a qual a amostra sem funcionalização foi submetida. Enquanto na figura 49(b), é apresentado o resultado obtido pela amostra contendo a funcionalização. Observa-se que o comportamento de ambas as amostras apresentam um decaimento exponencial com o aumento da temperatura, com exceção de um ponto na temperatura de 110°C da amostra sem funcionalização da figura 49(a), o qual não se sabe explicar o que pode ter ocorrido. Contudo, pode-se afirmar que existe um comportamento de redução do ganho conforme o aumento da temperatura, o qual é ligeiramente mais acentuado para a amostra com funcionalização.

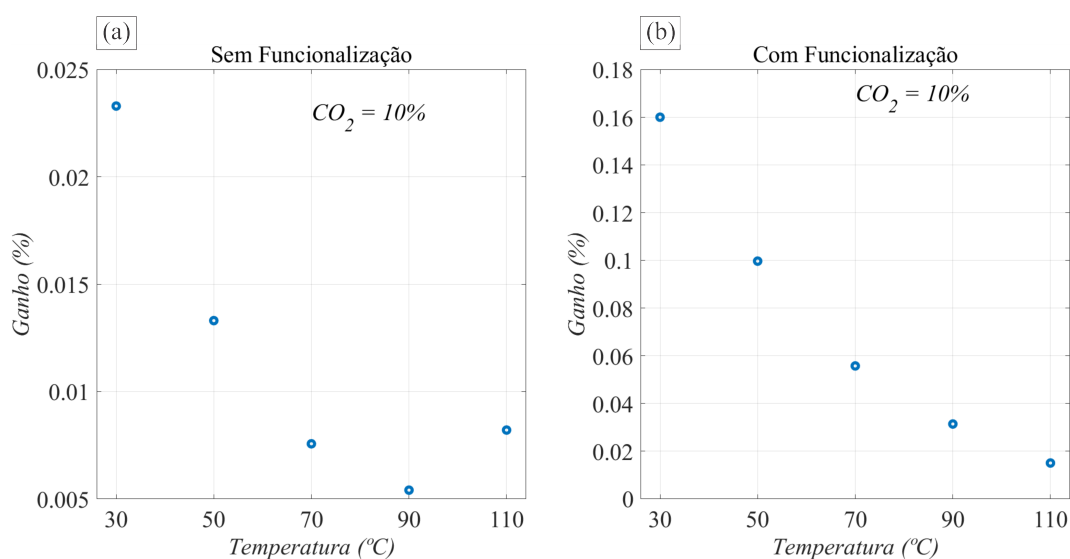


Figura 49 – Ganho máximo x Temperatura, para uma concentração de 10% de CO₂ em GN. Em (a) resultados obtidos da amostra sem funcionalização. Em (b) resultados obtidos da amostra com funcionalização.

Estudos demonstram que a adsorção de CO₂ está relacionada a temperatura em que os NTC são submetidos [70,71]. A figura 50 demonstra a capacidade de adsorção (q_e) dos NTC quando submetidos a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de CO₂ (C_{in}) [71]. Na figura 50(a) apresenta-se resultados obtidos para uma amostra de NTC puro, enquanto em (b), tem-se o resultado para uma amostra funcionalizada com *3-aminopropyl-triethoxysilane* (H₂NCH₂CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

abreviação: APTS) [71]. Conforme verificado por Shih-Chieh Hsu e colaboradores [71] a medida em que a concentração aumenta, tem-se um aumento da adsorção de CO_2 para ambas as amostras de nanotubos e nanotubos funcionalizados com APTS. No entanto, a introdução de APTS na superfície nanotubos melhorou a adsorção do CO_2 [70, 71]. Este comportamento é semelhante ao observado nas curvas de ganho apresentadas na figura 48, onde há aumento do ganho com a concentração de CO_2 , porém esta dependência do ganho com concentração é mais evidente na amostra funcionalizada com os grupos funcionais $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$.

Pode-se afirmar também que, conforme a temperatura aumenta, tem-se a redução da capacidade de adsorção de CO_2 em ambas as amostras, fato este que está de acordo com o observado no resultado demonstrado pela figura 49.

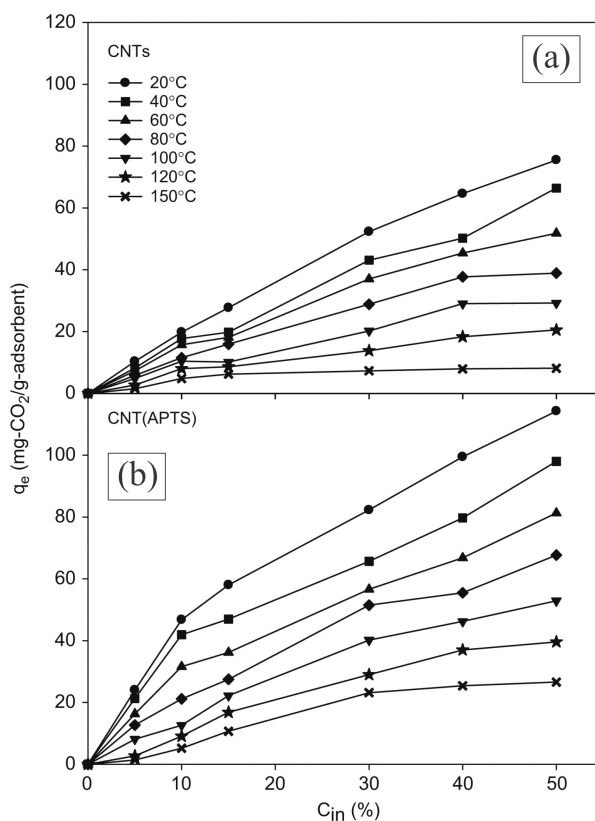


Figura 50 – Curvas de capacidade de adsorção (q_e) em diferentes concentrações de CO_2 e temperaturas. Em (a) resultados de uma amostra de NTC puro. Em (b) resultados de uma amostra funcionalizada com β -aminopropyl-triethoxysilane ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, abreviação: APTS). [71]

Com isso, verifica-se que o ganho do sensor apresentado neste trabalho possui o mesmo comportamento da capacidade de adsorção em função da concentração de CO_2 e temperatura aplicada, conforme apresentado nos trabalhos [70, 71]. Portanto, isso sugere que a detecção do CO_2 está diretamente relacionada com a quantidade

de moléculas adsorvidas no nanosensor. Além disso, a presença de grupos funcionais -OH e -COOH nos nanotubos empregados nesse trabalho pode gerar a criação de sítios adicionais para adsorção de CO₂ na superfície destes e conseqüente aumento no ganho do sensor.

5.3 Resposta elétrica na presença de CO₂

Para se obter respostas quanto à natureza do transporte elétrico no sensor, realizou-se medidas de resistência elétrica partindo de uma baixa temperatura ($\approx 80\text{K}$) até a temperatura ambiente ($\approx 300\text{K}$). Através do comportamento da resistência em função da temperatura, verifica-se o caráter metálico ou semicondutor do objeto de medida. Sabe-se que a resistência aumenta conforme o aumento da temperatura para o caso de um comportamento metálico, enquanto, para um semicondutor, a resistência diminui conforme o aumento da temperatura. Em materiais com caráter metálico, esse efeito ocorre devido ao fato de que o aumento da temperatura gera fortes vibrações dos átomos, levando a colisões entre elétrons livres e os átomos. Essas colisões causam perdas de energia dos elétrons livres, responsáveis pelo fluxo de corrente, provocando o aumento da resistência do material. Já em materiais semicondutores, os elétrons de valência no material semicondutor ganham energia para “pular” para a banda de condução devido ao aumento da temperatura. Isso cria mais portadores de carga no semicondutor em altas temperaturas, proporcionando uma diminuição da resistividade do semicondutor [72–74].

Ambos os sensores fabricados (com e sem funcionalização), foram inseridos em um criostato refrigerado com nitrogênio líquido e medidas de resistência foram coletadas conforme o aumento da temperatura. A figura 51 mostra o comportamento da resistência de ambas as amostras conforme a variação de temperatura. Observa-se que existe uma redução da resistência conforme tem-se o aumento da temperatura.

Estudos demonstram que NTPM podem possuir um comportamento metálico ou semicondutor [75]. O trabalho realizado por Kaneto e companhia demonstra evidências onde um NTPM apresentou comportamento metálico e um outro NTPM apresentou comportamento de semicondutor, nos quais, um apresentava baixa resistência ($\approx 2\text{K}\Omega$, curva de bolinha “aberta”) e o outro resistência mais alta ($\approx 30\text{K}\Omega$, curva de bolinha “fechada”) respectivamente (figura 52) [75]. Observa-se que a curva de Resistência x Temperatura apresentada pelo NTPM semicondutor na figura 52 (curva de bolinha “fechada”), tem comportamento muito parecido com as curvas demonstradas na figura 51 das amostras com e sem funcionalização.

O estudo realizado por O.K. Varghese e companhia sugerem que os sensores

produzidos em seu trabalho possuem uma mistura de NTPM de caráter metálico e semiconductor, sendo os NTPM semicondutores primordiais para explicação do transporte elétrico [40]. O experimento à baixa temperatura apresentado, juntamente com as evidências relatadas por Kaneto [75], sugerem que os sensores produzidos neste trabalho podem possuir uma mistura de NTPM de caráter metálico e semiconductor.

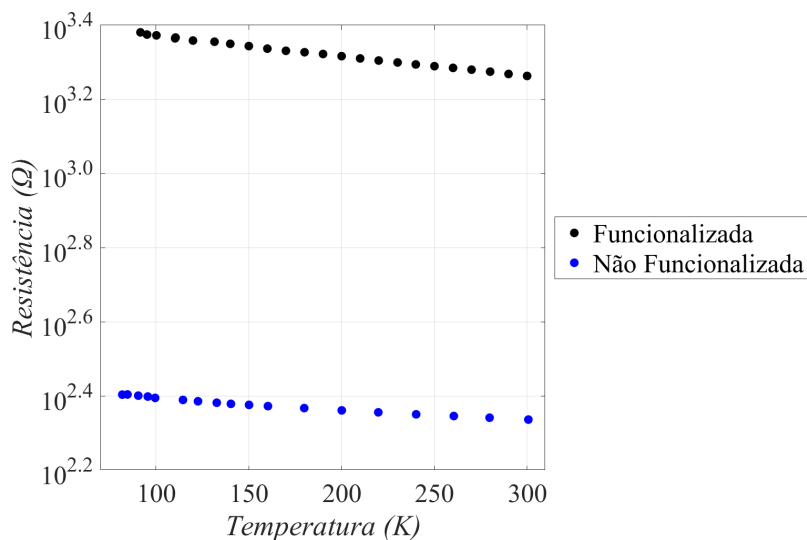


Figura 51 – Curvas de Resistência x Temperatura das amostras com e sem funcionalização. A temperatura variou de ≈ 80 K até ≈ 300 K.

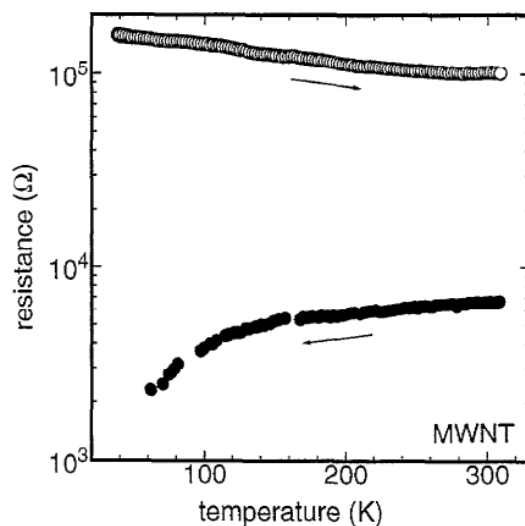


Figura 52 – Curvas de Resistência x Temperatura em individuais NTPM. A curva de bolinha “aberta” apresenta um NTPM com caráter semiconductor, enquanto a curva de bolinha “fechada”, um NTPM de caráter metálico. [75]

A figura 53(d) apresenta uma imagem do elemento sensível formado pelo depósito de camadas de tinta de nanotubos padrão, com um canal condutor com uma certa resistência R_t ($1\text{k}\Omega$ até $2\text{k}\Omega$), o qual é formado por uma rede de NTC. Com isso, a proposta é que a rede de NTC contida no elemento sensível forma múltiplos canais condutores de corrente, conforme demonstra a figura 53(a). Esses canais condutores são formados por diferentes NTC (metálicos e semicondutores) de diferentes resistências “ligados” entre si, conforme demonstra a figura 53(b). Na presença do gás CO_2 , ocorre o aumento da resistência dos canais condutores causada pela interação dos NTC com as moléculas de CO_2 adsorvidas na rede (figura 53(c)).

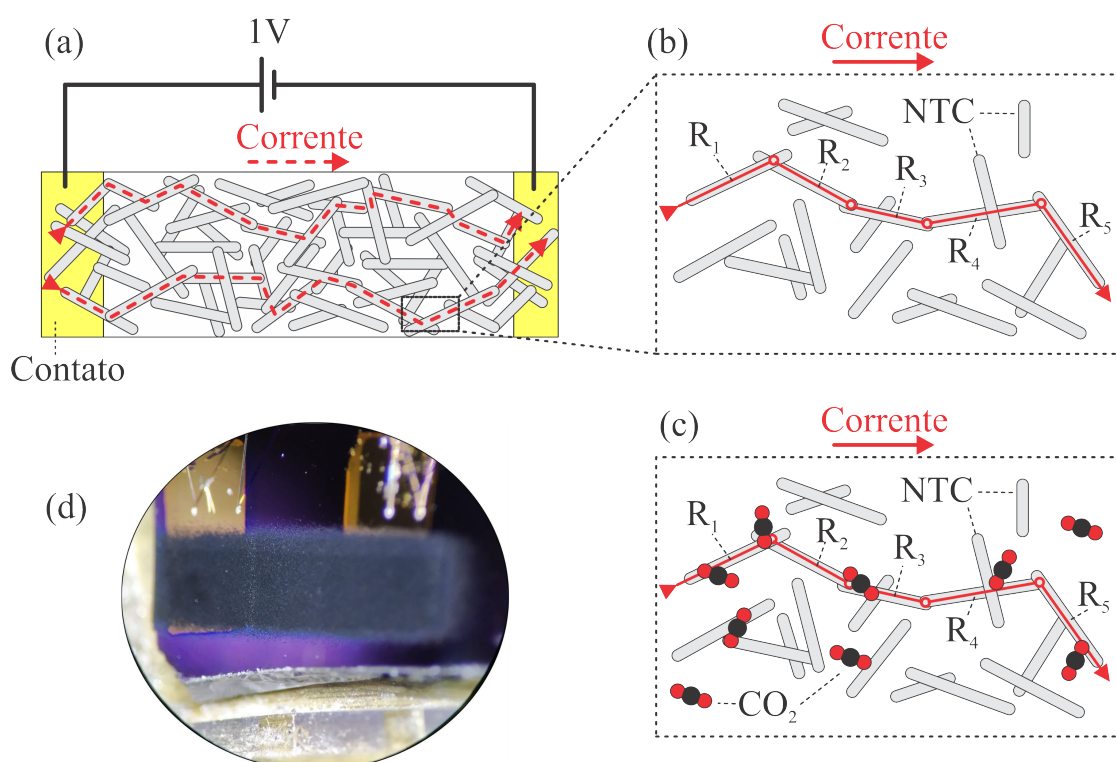


Figura 53 – (a) Desenho representativo dos canais condutivos criados pela rede de NTC, (b) ênfase de um canal condutivo criado pelo contato entre diferentes NTC com diferentes resistências e (c) canal condutivo interagindo com moléculas de CO_2 adsorvidas na rede de NTC; (d) Imagem do elemento sensível. (Imagem gerada pelo autor)

Conforme observado na literatura, os sensores de gases baseados em NTPM podem apresentar uma mistura de nanotubos metálicos e nanotubos semicondutores do tipo p [40, 42]. Portanto, alguns trabalhos sugerem que o mecanismo de detecção seja a troca de cargas com as moléculas de CO_2 , resultando na mudança de resistência do canal condutivo formado por nanotubos na presença do gás. Dessa forma, o aumento da resistência do canal condutivo na presença de CO_2 , seria a doação de elétrons deste gás para os nanotubos do tipo p presentes na rede, o que resultaria

na redução dos portadores (buracos) [40, 42]. Porém, por se tratar de nanotubos de múltiplas paredes e de uma estrutura tão complexa como um emaranhado de nanotubos, não ocorre um comportamento exclusivamente semicondutor para esses materiais. Afinal, os NTPM possuem propriedades de transporte eletrônico altamente dependentes de sua estrutura, funcionalização e organização, o que sugere que a condução elétrica não é dominada pelos NTPM, que têm comportamento metálico, mas pelo material contido entre os nanotubos ou por uma distância muito curta entre NTPM vizinhos (da ordem de nanômetros) [76].

O trabalho de C. Gau e colaboradores utiliza de um nanocompósito formado por um polímero chamado poliamida-6 (PA-6) misturado com NTPM. Eles demonstram que a condução elétrica entre os NTPM vizinhos ocorre pelo “tunelamento” de elétrons através do polímero que os separam. Esse fenômeno é parecido ao que ocorre em polímeros condutores, onde elétrons “tunelam” através de uma barreira de energia. De acordo com o modelo proposto, a resistividade do nanocompósito diminui com a redução da distância entre os NTPM, ou seja, com o aumento da concentração de NTPM [77], o que é condizente com esse trabalho, conforme mencionado na seção 3.2 onde a resistência dos dispositivos depende do número de camadas de tinta de NTC depositada. Diante disso, uma possível explicação para o aumento da resistência do canal condutivo na presença de CO₂, seria a de que o CO₂ está sendo adsorvido na rede de NTC interpondo-se entre os NTPM vizinhos, resultando em um aumento na barreira de potencial que os elétrons precisam superar para “tunelar”. Desse modo, tem-se uma redução da probabilidade de “tunelamento” e consequentemente um aumento da resistência.

O retorno da resistência conforme apresentado nas medidas de CO₂ em GNV indicam um efeito reversível, porém, isso pode não estar de acordo com a proposta de adsorção química, uma vez que, a adsorção química trata-se de um efeito irreversível [78].

Neste capítulo apresentou-se experimentos realizados na tentativa de compreender como a interação do gás CO₂ com o nanosensor gera um aumento na resistência dos dispositivos. Os experimentos apresentados nas seções 5.1.1 e 5.2 sugerem que a detecção de CO₂ está diretamente relacionada com a quantidade de moléculas adsorvidas no nanosensor. Desse modo, a presença de grupos funcionais -OH e -COOH nos nanotubos podem criar sítios adicionais para adsorção de CO₂ na superfície destes e conseqüente aumento no ganho do sensor. Em relação a origem do aumento na resistência, uma possível explicação seria a de que o CO₂ adsorvido na rede de NTC proporciona um aumento na barreira de potencial que os elétrons precisam superar para “tunelar” entre os NTPM vizinhos. Resultando na redução da probabilidade

de “tunelamento” e conseqüentemente um aumento da resistência [40, 42, 75, 77].

Por fim, se tratando de uma plataforma tão complexa como o emaranhado de NTPM, um passo foi dado para o entendimento do mecanismo de detecção. Porém, fazem-se necessários mais estudos como, por exemplo, a influência de diferentes gases nos pontos de interação com a rede de nanotubos. Portanto, este trabalho ainda se encontra em andamento.

6 Conclusão e Perspectivas

O sensor de gás proposto neste trabalho utiliza a variação da resistência (sensor resistivo baseado em nanotubos de carbono), para detecção e medida de concentrações de CO₂ em GN. O processo de fabricação do elemento sensível demonstrou ser simples e reprodutível, através da técnica de pintura em substrato de SiO₂/Si, como demonstrado na seção 3.

O sistema de medidas apresentado (seção 3.3), procurou simular as características do ambiente em que o elemento sensível será empregado, onde realizou-se diversos experimentos.

Observa-se, através dos resultados apresentados, um sensor de gás baseado em tinta de nanotubos de carbono com características compatíveis com a aplicação desejada. Através do experimento realizado na seção 4.3.2, verifica-se seu tempo de resposta e retorno rápidos. Na seção 4.3.3, observa-se um sensor capaz de distinguir concentrações de CO₂ em GN, de 0 a 100%. Existe também, a possibilidade de reset às condições iniciais, através do procedimento de condicionamento, conforme abordado na seção 4.3.4. Diversos ensaios, em uma mesma amostra, demonstraram estabilidade e um tempo de vida superior a 8 meses, como apresentado na seção 4.3.5. Além disso, não se verificou saturação, mesmo após cerca de mais de 2.000 medidas consecutivas, durante aproximadamente 15 dias de medidas sem interrupção, conforme demonstrado na seção 4.3.7. Vale ressaltar que, todos estes resultados foram obtidos em operação à temperatura ambiente e pressão atmosférica, com tempos curtos de medidas (menor que 10 minutos). A proposta do uso de *Machine Learning*, demonstrou através do algoritmo Decisão Tree, a capacidade de estimar concentrações de CO₂ com taxa de acerto de 95% e precisão de $\pm 0.5\%$ em GN, como demonstrado na seção 4.3.9. A tabela 21 a seguir, apresenta a ficha com as especificações técnicas do elemento sensível, a qual sintetiza as principais características do sensor.

Parâmetro	Especificação
Elemento sensitivo	Resistor baseado em nanotubos de carbono
Pressão	Atmosférica
Dimensões	Comprimento = 4 mm e largura = 3 mm
Fonte de alimentação	(0.1-1) VDC
Faixa de detecção de CO ₂	0-100%
Erro na leitura	±0.5%
Temperatura de Operação	(22 ≈ 180) °C
Estabilidade	> 2000 medidas sem interrupção
Tempo de vida	> 8 meses
Período de medida	Abaixo de 10 min

Tabela 21 – Especificações técnicas do sensor desenvolvido.

Experimentos realizados no intuito de descrever o mecanismo de interação entre o elemento sensitivo e os gases em questão, foram realizados conforme demonstrado na seção 5. Um experimento inicial, realizado a fim de verificar o papel da funcionalização na detecção do CO₂ (seção 5.1), demonstrou baixíssimos ganhos e ausência de identificação das concentrações para um dispositivo não funcionalizado. Enquanto um dispositivo fabricado com a tinta padrão (funcionalizado), demonstrou sua plena capacidade de detecção das variadas concentrações de CO₂ em GN aplicadas. Isso demonstra que os grupos funcionais tem papel importante na reação de interação com o CO₂.

Os experimentos realizados nas seções 5.1 e 5.2 demonstraram que a capacidade de adsorção [70,71] e o ganho apresentado pelo sensor possuem o mesmo comportamento quanto a variação de concentração de CO₂ e quanto a variação de temperatura aplicada. Quando aumenta-se a concentração de CO₂ aplicada, tem-se o aumento da capacidade de adsorção e do ganho medido; quando aumenta-se a temperatura, tem-se uma redução da capacidade de adsorção e do ganho medido. Isso sugere uma relação direta entre a detecção e a quantidade de moléculas de CO₂ adsorvidas no sensor. Propõe-se também, que a presença de grupos funcionais -OH e -COOH nos nanotubos que compõem o sensor pode indicar a criação de sítios adicionais para adsorção de CO₂ e conseqüente aumento no ganho do sensor. Um estudo realizado a baixas temperaturas demonstrado na seção 5.3, juntamente com estudos da literatura [40,42,75,77], indicam que o transporte elétrico através do elemento sensitivo, acontece pelo “tunelamento” dos elétrons entre os NTPM vizinhos. O CO₂ adsorvido na rede de NTC resulta em um aumento na barreira de potencial que os elétrons precisam superar para “tunelar” entre os NTPM vizinhos. Ocorrendo uma redução da probabilidade de “tunelamento” e conseqüentemente um aumento da resistência do canal condutivo.

Ainda é necessário mais estudos para o entendimento do mecanismo, como por exemplo, a influência de diferentes gases nos pontos de interação com a rede de nanotubos. Como perspectivas, pretende-se realizar experimentos adicionais para investigação do mecanismo de interação entre o CO₂ e os nanotubos de carbono. A compreensão dessa reação é determinante para otimizações do nanosensor.

Pode-se concluir com este trabalho que o nanosensor desenvolvido realiza a detecção de CO₂ em gás natural e abre precedentes para o desenvolvimento de um sensor comercial.

Referências

- [1] PETROBRAS. Pré sal - PETROBRAS, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. 13
- [2] JJM OLIVEIRA. O problema da corrosão por CO₂ nos tubos de produção de poços localizados na província do pré-sal. *Monografia apresentada ao Curso de Pós Graduação em Especialização em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, da Faculdade do Centro Leste*, 2015. https://www.researchgate.net/publication/308765198_0_Problema_da_Corrosao_por_CO2_nos_Tubos_de_Producao_de_Pocos_Localizados_na_Provincia_do-Pre-Sal. 13
- [3] Allison Alexandre Ribeiro da Silva. Avaliação da corrosão em dutos por tecnica gravimetrica e de resistência eletrica. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12951>. 13
- [4] ANP. Legislação ANP gás natural - PORTARIA ANP No 104, DE 8.7.2002 - DOU 9.7.2002, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2002/julho&item=panp-104--2002>. 13
- [5] PETROBRAS. Pré-sal - bacia de santos, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://comunicabaciadesantos.petrobras.com.br/conteudo/pr%C3%A9-sal-bacia-de-santos.html>. 15
- [6] Vera Schroeder, Suchol Savagatrup, Maggie He, Sibö Lin, and Timothy M Swager. Carbon nanotube chemical sensors. *Chemical reviews*, 119(1):599–663, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00340>. 16
- [7] M Meyyappan. Carbon nanotube-based chemical sensors. *Small*, 12(16):2118–2129, 2016. <https://doi.org/10.1002/smll.201502555>. 16
- [8] Douglas R Kauffman and Alexander Star. Carbon nanotube gas and vapor sensors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(35):6550–6570, 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200704488>. 16

- [9] Max M Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H-S Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468):526–530, 2013. <https://doi.org/10.1038/nature12502>. 16
- [10] Liangbing Hu, David S Hecht, and George Gruner. Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. *Chemical reviews*, 110(10):5790–5844, 2010. <https://doi.org/10.1021/cr9002962>. 16
- [11] Joseph Wang. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 17(1):7–14, 2005. <https://doi.org/10.1002/elan.200403113>. 16
- [12] Guosong Hong, Shuo Diao, Alexander L Antaris, and Hongjie Dai. Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy. *Chemical reviews*, 115(19):10816–10906, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>. 16
- [13] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, Nov 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>. 16, 17
- [14] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Peter C Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Elsevier, 1996. 16
- [15] B Hamers, PGA Janssen ST, and MAJ Veld. The wondrous world of carbon nanotubes. *Eindhoven University of Technology: Eindhoven, The Netherlands*, 2003. Aceso. 16
- [16] Mauricio Terrones. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual review of materials research*, 33(1):419–501, 2003. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>. 16, 17, 18
- [17] PM Ajayan, J-C Charlier, and AG Rinzler. Carbon nanotubes: from macromolecules to nanotechnology. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(25):14199–14200, 1999. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.25.14199>. 16
- [18] Rodney S Ruoff and Donald C Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*, 33(7):925–930, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00021-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00021-5). 16

- [19] Mildred S Dresselhaus and Phaedon Avouris. Introduction to carbon materials research. In *Carbon nanotubes*, pages 1–9. Springer, 2001. https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-39947-X_1. 16
- [20] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical review letters*, 68(10):1579, 1992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>. 17
- [21] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} . *Physical Review B*, 46(3):1804, 1992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.1804>. 17
- [22] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G Dresselhaus, and u MS Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, 60(18):2204–2206, 1992. <https://doi.org/10.1063/1.107080>. 17
- [23] Edelma Eleto da Silva et al. Síntese e aplicação de nanotubos de carbono em biotecnologia. 2007. <http://hdl.handle.net/1843/IACO-75VN95>. 18, 19, 20, 21
- [24] Daniel Bretas Roa. Nanofibras de carbono verticalmente alinhadas: estudo do crescimento por microscopia eletrônica de transmissão. 2008. <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/IACO-7M8QBA>. 18
- [25] HJ Li, WG Lu, JJ Li, XD Bai, and CZ Gu. Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95(8):086601, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.086601>. 18, 19
- [26] Jordana Aparecida Gravito Rodrigues. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados. 2011. <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8M5JAG>. 19, 20, 21
- [27] Vinícius G Castro, Ingrid B Costa, Magnovaldo C Lopes, Rodrigo L Lavall, Kátia Figueiredo, and Glaura G Silva. Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an optimized acid treatment process. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28:1158–1166, 2017. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160274>. 20, 21
- [28] Robert C Haddon. . pi.-electrons in three dimensiona. *Accounts of Chemical Research*, 21(6):243–249, 1988. <https://doi.org/10.1021/ar00150a005>. 20

- [29] Jijun Zhao, Hyoungki Park, Jie Han, and Jian Ping Lu. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14):4227–4230, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp036814u>. 20
- [30] MA Hamon, H Hu, P Bhowmik, S Niyogi, B Zhao, ME Itkis, and RC Haddon. End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 347(1-3):8–12, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01035-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01035-1). 20
- [31] T Ramanathan, FT Fisher, RS Ruoff, and L Catherine Brinson. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chemistry of Materials*, 17(6):1290–1295, 2005. <https://doi.org/10.1021/cm048357f>. 20
- [32] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, and Huansheng Ning. A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7):9635–9665, 2012. <https://doi.org/10.3390/s120709635>. 22, 23, 24, 25, 26
- [33] Raul Rodrigues Mello. Desenvolvimento de sensores de gases à base de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Mn, Zn$ e Ni). Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2008. <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/2661>. 22, 25, 26, 27
- [34] Ronaldo Ferreira do Nascimento, Ari Clecius Alves de Lima, Pablo Gordiano Alexandre Barbosa, and Vitor Paulo Andrade da Silva. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. 2018. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. 22, 23, 26
- [35] Wikipedia. Imagem: Esquemático de um cromatógrafo, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography#/media/File:Gas_chromatograph-vector.svg. 23
- [36] ABB. Cromatógrafo abb, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://new.abb.com/products/measurement-products/upstream-oil-and-gas/products/natural-gas-analyzers/ngc8209>. 28
- [37] CTi Gas Sensor. Sensor CO_2 infravermelho, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. Acesse. 28

- [38] Ams Gas Sensor. Sensor CO_2 Óxido semiconductor, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/1047395/AMSCO/CCS811.html>. 28
- [39] Michal Struzik, Inigo Garbayo, Reto Pfenninger, and Jennifer LM Rupp. A simple and fast electrochemical CO_2 sensor based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for environmental monitoring. *Advanced Materials*, 30(44):1804098, 2018. https://ecm.mit.edu/pubs/articles/10.1002_adma.201804098.pdf. 28
- [40] OK Varghese, PD Kichambre, D Gong, KG Ong, EC Dickey, and CA Grimes. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(1):32–41, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00923-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00923-6). 29, 31, 87, 88, 89, 90, 92
- [41] Zheng-Dong Lin, Sheng-Joue Young, and Shoou-Jinn Chang. CO_2 gas sensors based on carbon nanotube thin films using a simple transfer method on flexible substrate. *IEEE Sensors Journal*, 15(12):7017–7020, 2015. <https://ieeexplore.ieee.org/document/7222389>. 31
- [42] Amin Firouzi, Shafreeza Sobri, Faizah Mohd Yasin, and Fakhru'l Razi Ahmaddun. CH_4 and CO_2 detection by using carbon nanotube-based sensors. In *Advanced Materials Research*, volume 214, pages 482–489. Trans Tech Publ, 2011. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.214.482>. 31, 88, 89, 90, 92
- [43] Utkarsh Kumar and BC Yadav. Synthesis of carbon nanotubes by direct liquid injection chemical vapor deposition method and its relevance for developing an ultra-sensitive room temperature based CO_2 sensor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96:652–663, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.002>. 31
- [44] Alexander Star, T-R Han, Vikram Joshi, J-CP Gabriel, and George Grüner. Nanoelectronic carbon dioxide sensors. *Advanced Materials*, 16(22):2049–2052, 2004. <https://doi.org/10.1002/adma.200400322>. 32
- [45] Sira Srinives, Tapan Sarkar, Raul Hernandez, and Ashok Mulchandani. A miniature chemiresistor sensor for carbon dioxide. *Analytica chimica acta*, 874:54–58, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.020>. 32
- [46] Souvik Bag and Kaushik Pal. Sulfonated poly (ether ether ketone) based carbon dioxide gas sensor: Impact of sulfonation degree on sensing behavior at different

- humid condition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 303:127115, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127115>. 32
- [47] Rakesh K Sonker, SR Sabhajeet, and BC Yadav. TiO_2 -pani nanocomposite thin film prepared by spin coating technique working as room temperature CO_2 gas sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(11):11726–11732, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5310-y>. 33
- [48] Muhammad Habib, Syed Sajjad Hussain, Saira Riaz, and Shahzad Naseem. Preparation and characterization of zno nanowires and their applications in CO_2 gas sensors. *Materials Today: Proceedings*, 2(10):5714–5719, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.116>. 33
- [49] T Krishnakumar, R Jayaprakash, T Prakash, D Sathyaraj, N Donato, S Licoccia, M Latino, A Stassi, and G Neri. Cdo-based nanostructures as novel CO_2 gas sensors. *Nanotechnology*, 22(32):325501, 2011. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/22/32/325501>. 33
- [50] Ya Xiong, Qingzhong Xue, Cuicui Ling, Wenbo Lu, Degong Ding, Lei Zhu, and Xiaofang Li. Effective CO_2 detection based on laocl-doped SnO_2 nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241:725–734, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.143>. 33
- [51] Degong Ding, Wenbo Lu, Ya Xiong, Xinglong Pan, Jianqiang Zhang, Cuicui Ling, Yonggang Du, and Qingzhong Xue. Facile synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanoparticle films and its CO_2 sensing properties and mechanisms. *Applied Surface Science*, 426:725–733, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.126>. 33
- [52] Kevin P Murphy. *Machine learning: a probabilistic perspective*. MIT press, 2012. 34
- [53] scikit-learn developers (BSD License). Supervised learning, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://scikit-learn.org/stable/supervised_learning.html?highlight=supervised. 34
- [54] Batta Mahesh. Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR).[Internet]*, 9:381–386, 2020. DOI: 10.21275/ART20203995. 35
- [55] Susmita Ray. A quick review of machine learning algorithms. In *2019 International conference on machine learning, big data, cloud and parallel*

- computing (COMITCon)*, pages 35–39. IEEE, 2019. DOI: 10.1109/COMIT-Con.2019.8862451. 35
- [56] Sebastian Raschka. Model evaluation, model selection, and algorithm selection in machine learning. *arXiv preprint arXiv:1811.12808*, 2018. <https://arxiv.org/abs/1811.12808>. 35
- [57] scikit-learn developers (BSD License). Tuning the hyper-parameters of an estimator, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://scikit-learn.org/stable/modules/grid_search.html?highlight=cross+validation. 35
- [58] scikit-learn developers (BSD License). Regression metrics, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://scikit-learn.org/stable/modules/model_evaluation.html#regression-metrics. 35
- [59] scikit-learn developers (BSD License). `sklearn.model_selection.kfold`, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.KFold.html?highlight=kfold#sklearn.model_selection.KFold. 36
- [60] scikit-learn developers (BSD License). Cross-validation: evaluating estimator performance, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://scikit-learn.org/stable/modules/cross_validation.html?highlight=cross+validation. 36
- [61] scikit-learn developers (BSD License). Decision trees, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://scikit-learn.org/stable/modules/tree.html#tree>. 37, 38
- [62] J Ross Quinlan. *C4. 5: programs for machine learning*. Elsevier, 2014. 37, 38
- [63] J. Ross Quinlan. Induction of decision trees. *Machine learning*, 1(1):81–106, 1986. <https://doi.org/10.1007/BF00116251>. 37, 38
- [64] Wikipedia. Survival of passengers on the titanic, Acesso em: 30, Nov., 2020 [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Decision_tree_learning#/media/File:Decision_Tree.jpg. 37
- [65] scikit-learn developers (BSD License). Ensemble methods, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <https://scikit-learn.org/stable/modules/ensemble.html?highlight=random+forest>. 39

- [66] Leo Breiman. Random forests. *Machine learning*, 45(1):5–32, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>. 39
- [67] Gérard Biau and Erwan Scornet. A random forest guided tour. *Test*, 25(2):197–227, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11749-016-0481-7>. 39
- [68] Wikipedia. Example: ozone data, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Bootstrap_aggregating. 39
- [69] GASMIG. Gasmig - tabela de composição do GN, Acesso em: 30, Nov., 2022 [Online]. <http://www.gasmig.com.br/GasNatural/Paginas/Composicao.aspx>. 45
- [70] Fengsheng Su, Chungsyng Lu, Wenfa Cnen, Hsunling Bai, and Jyh Feng Hwang. Capture of co2 from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. *Science of the total environment*, 407(8):3017–3023, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.007>. 84, 85, 92
- [71] Shih-Chieh Hsu, Chungsyng Lu, Fengsheng Su, Wanting Zeng, and Wenfa Chen. Thermodynamics and regeneration studies of co2 adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 65(4):1354–1361, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.10.005>. 84, 85, 92
- [72] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018. 86
- [73] Richard A Butera and David H Waldeck. The dependence of resistance on temperature for metals, semiconductors, and superconductors. *Journal of chemical education*, 74(9):1090, 1997. <https://doi.org/10.1021/ed074p1090>. 86
- [74] Simon Min Sze. *Semiconductor devices: physics and technology*. John wiley & sons, 2008. 86
- [75] K Kaneto, M Tsuruta, G Sakai, WY Cho, and Y Ando. Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3):2543–2546, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00221-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00221-5). 86, 87, 90, 92
- [76] Vladimir Samuilov, Jean Galibert, and Nikolai Poklonski. Electron transport in the assemblies of multiwall carbon nanotubes. In Hosam El-Din Saleh and Said Moawad Mohamed El-Sheikh, editors, *Perspective of Carbon Nanotubes*, chapter 9. IntechOpen, Rijeka, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89937>. 89

-
- [77] C Gau, Cheng-Yung Kuo, and H S Ko. Electron tunneling in carbon nanotube composites. *Nanotechnology*, 20(39):395705, sep 2009. <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/39/395705>. 89, 90, 92
- [78] Paul A Webb. Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications*, pages 1–12, 2003. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/intro_to_chemical_adsorption.pdf. 89

Apêndices

APÊNDICE A – Trabalhos publicados

(1). A patente do sensor está em processo de análise pela Coordenadoria de Transferência e Inovação Tecnológica (CTIT) da UFMG para submissão. Ressalto aqui que esta patente é fruto da parceria entre o Laboratório de Nanomateriais, CTNano-UFMG e a Petrobras.