



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOICY BIANCA DE SOUZA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE DETECÇÃO DE GÁS
AMÔNIA EMPREGANDO FILMES SENSORES À BASE DE
GRAFENO-POLIESTIRENO**

Recife

2022

JOICY BIANCA DE SOUZA COSTA*

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE DETECÇÃO DE GÁS
AMÔNIA EMPREGANDO FILMES SENSORES À BASE DE
GRAFENO-POLIESTIRENO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof.^a Dr^a. Ana Paula Silveira Paim

Co-Orientadores: Prof. Dr. André Fernando Lavorante

Prof. Dr. Daniel Filgueiras Gomes

Prof. Dr. José Fernando Dagnone Figueiredo

***Bolsista CNPq**

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mônica Uchôa, CRB4-1010

C837d Costa, Joicy Bianca de Souza
 Desenvolvimento de sistema de detecção de gás amônia empregando filmes
 sensores à base de grafeno-poliestireno / Joicy Bianca de Souza Costa. – 2022.
 95 f.: il., fig., tab.

 Orientadora: Ana Paula Silveira Paim .
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química,
 Recife, 2022.
 Inclui referências.

 1. Nanoplaquetas de grafeno. 2. Poliestireno. 3. Sensor de gás. 4. Amônia. I.
 Paim , Ana Paula Silveira (Orientadora). II. Título.

541 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2023 – 206

Joicy Bianca de Souza Costa

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE DETECÇÃO DE GÁS
AMÔNIA EMPREGANDO FILMES SENSORES À BASE DE
GRAFENO-POLIESTIRENO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em: 21/12/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Prof. Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
Departamento de Química - UFPB

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi
UACSA - UFRPE

Prof. Dra. Maria da Conceição Branco da Silva de Mendonça Montenegro
Faculdade de Farmácia - Universidade do Porto

Prof^a. Dr^a. Lais Araujo de Souza
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Dedico este trabalho aos meus avós maternos, José Lourenço e Maria Izolina (*in memoriam*). E aos meus pais, Jobson e Joseane.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ser minha fortaleza e refúgio, por renovar a minha força e alegria, permitindo que eu possa viver tudo isso.

Ao meu querido marido, Thiago Silva de Sena, por ser meu amigo, conselheiro, companheiro de laboratório e de vida. Muito obrigada por ser meu parceiro.

A minha filha, Maria Júlia, que me transformou e me deu a coragem que faltava para seguir em frente, trazendo um significado novo para tudo na minha vida.

Aos meus familiares, em especial, aos meus pais, Jobson da Silva Costa e Joseane Maria de Souza Costa, por todo amor e apoio incondicional. Da mesma maneira, aos meus avós maternos, José Lourenço de Souza e Maria Izolina de Souza (*in memoriam*), por serem meus maiores incentivadores. A minha irmã e amiga Ana Beatriz de Souza Costa, por ter me ouvido e aconselhado todas as vezes que precisei.

A Universidade Federal de Pernambuco, ao corpo docente, direção e administração do Programa de Pós-Graduação em Química e ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

A Professora Doutora Ana Paula Silveira Paim pela dedicação, paciência e generosidade presentes ao longo dos quatro anos de orientação. Aos Professores Doutores André Fernando Lavorante, Daniel Filgueiras Gomes e José Fernando Dagnone Figueiredo pela colaboração e por todos os ensinamentos e apoio oferecidos.

Aos meus colegas do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA) e pela ajuda e companhia, em especial a Nattany de Paula, Arthur Araújo, Felipe Cunha, Fernando Souza, Abinoan Rodrigues, Amanda Barbosa, Jael Fernandes, Suenia Sena, Wellen Karen.

Aos meus colegas da Universidade Federal de Pernambuco pela parceria e colaboração, Yolice, Aldebarã, Daniele, Renata e Williams.

RESUMO

Costa, Joicy Bianca de Souza. **Desenvolvimento de sistema de detecção de gás amônia empregando filmes sensores à base de grafeno-poliestireno**. 2022, 95f. Tese – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

Neste trabalho, é proposto o desenvolvimento de um sistema eletrônico para detecção de gás amônia e a síntese de nanocompósitos poliméricos à base de poliestireno e nanoplaquetas de grafeno, para aplicação como elementos sensores de gás amônia em amostras de cama aviária. O parâmetro de resposta do sistema de análise proposto é baseado na variação de resistência elétrica observada nos nanocompósitos XGNP/PS frente a diferentes concentrações de amônia. Esta variação ocorre provavelmente devido a adsorção das moléculas de amônia na superfície rugosa destes nanocompósitos. Foram investigadas diferentes proporções de nanoplaquetas de grafeno na matriz polimérica de poliestireno. Os nanocompósitos foram caracterizados por FTIR, RAMAN, TG e MEV. Baseado em um planejamento fatorial 2^4 com 5 pontos centrais foi avaliada a influência dos fatores físicos no comportamento dos compósitos. Notou-se que o aumento de tensão elétrica e do volume da amostra contribuem negativamente para a amplitude de sinal de resistência elétrica, enquanto tempo de exposição e tempo de exaustão contribuem positivamente para o aumento da amplitude de sinal de resistência elétrica. Portanto, utilizando o nanocompósito XGNP/PS 10,0% (m/m), que apresentou menor desvio padrão relativo, foram empregados tensão elétrica de 0V, tempo de medidas de 200 s, tempo de limpeza de 400 s e volume de amostra de 10 mL. Considerando o limite de detecção, a resposta foi linear na faixa de 5 a 30 mg L⁻¹ ($S = (10,643 \pm 0,201) + (0,219 \pm 0,013) \times C$) ($R = 0,996$) onde S é sinal e C é concentração de amônia em mg L⁻¹. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,046 mg L⁻¹ e 0,154 mg L⁻¹, respectivamente e o RSD de 0,05% (concentração de amônia= 15 mg L⁻¹, n = 3). O sensor foi aplicado para determinar a concentração de amônia em uma amostra real de cama aviária e o conjunto de resultados obtidos indica a potencialidade do emprego dos nanocompósitos XGNP/PS como sensor de gás amônia em diferentes aplicações.

Palavras-chave: nanoplaquetas de grafeno; poliestireno; sensor de gás; amônia.

ABSTRACT

Costa, Joicy Bianca de Souza. **Desenvolvimento de sistema de detecção de gás amônia empregando filmes sensores à base de grafeno-poliestireno**. 2022, 95f. Tese – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

In this work, the development of an electronic system for ammonia gas detection and the synthesis of polymer nanocomposites based on polystyrene and graphene nanoplatelets are proposed for application as ammonia gas sensors in broiler manure samples. The response parameter of the proposed analysis system is based on the variation in electrical resistance observed in the XGNP/PS nanocomposites in the presence of different concentrations of ammonia. This variation likely occurs due to the adsorption of ammonia molecules on the rough surface of these nanocomposites. Different ratios of graphene nanoplatelets in the polystyrene polymer matrix were investigated. The nanocomposites were characterized using FTIR, RAMAN, TG, and SEM. Based on a 2^4 factorial design with 5 central points, the influence of physical factors on the behavior of the composites was evaluated. It was observed that the increase in electrical voltage and sample volume negatively contributes to the amplitude of electrical resistance signal, while exposure time and exhaustion time positively contribute to the increase in amplitude of electrical resistance signal. Therefore, using the XGNP/PS nanocomposite 10.0% (m/m), which showed the lowest relative standard deviation, an electrical voltage of 0V, measurement time of 200 s, cleaning time of 400 s, and sample volume of 10 mL were employed. Considering the detection limit, the response was linear in the range of 5 to 30 mg L⁻¹ ($S = (10.643 \pm 0.201) + (0.219 \pm 0.013) \times C$) ($R = 0.996$), where S is the signal and C is the concentration of ammonia in mg L⁻¹. The detection and quantification limits were 0.046 mg L⁻¹ and 0.154 mg L⁻¹, respectively, with an RSD of 0.05% (ammonia concentration = 15 mg L⁻¹, n = 3). The sensor was applied to determine the concentration of ammonia in a real poultry litter sample, and the results obtained indicate the potential use of XGNP/PS nanocomposites as ammonia gas sensors in different applications.

Keywords: graphene nanoplatelets; polystyrene; gas sensor; ammonia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura do grafeno.	18
Figura 2 -	Esquema do mecanismo de condução térmica de materiais cristalinos aplicado ao grafeno.	19
Figura 3 -	Reação de polimerização.	21
Figura 4 -	Esquema de mecanismo de condução térmica de polímeros	23
Figura 5 -	Fórmula estrutural do poliestireno.	24
Figura 6 -	Diagrama do dispositivo eletrônico proposto.	38
Figura 7 -	Fotografia do sistema proposto.	39
Figura 8 -	Sistema de aquisição e controle de dados.	39
Figura 9 -	Cela de análise.	42
Figura 10 -	Câmara de detecção do sensor de gás.	42
Figura 11 -	Compartimento da amostra.	43
Figura 12 -	Substrato de óxido de alumínio contendo eletrodos de platina interdigitados.	44
Figura 13 -	Espectro de infravermelho de poliestireno e do compósito XGNP/PS.	51
Figura 14 -	Espectro RAMAN de poliestireno, nanoplaquetas de grafeno e compósito XGNP/PS.	52
Figura 15 -	Curva termogravimétrica do poliestireno, nanoplaquetas de grafeno e compósito XGNP/PS.	53
Figura 16 -	Micrografias de MEV do poliestireno.	55
Figura 17 -	Micrografias de MEV de nanoplaquetas de grafeno.	56
Figura 18 -	Micrografias de MEV do compósito XGNP/PS.	57
Figura 19 -	Micrografias de MEV do compósito XGNP/PS.	58
Figura 20 -	Comparação das micrografias de MEV.	59
Figura 21 -	Variação de resistência dos compósitos XGNP/PS na presença de álcool etílico absoluto.	60
Figura 22 -	Variação de resistência dos compósitos XGNP/PS na presença de hidróxido de amônio absoluto.	61
Figura 23 -	Curvas analíticas em função da variação da concentração de amônia.	62

Figura 24 -	Comparação dos valores do logaritmo negativo da amplitude de sinal dos compósitos grafeno-poliestireno com diferentes proporções.	63
Figura 25 -	Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).	66
Figura 26 -	Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).	68
Figura 27 -	Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).	69
Figura 28 -	Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L ⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).	70
Figura 29 -	Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L ⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).	71
Figura 30 -	Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L ⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).	71
Figura 31 -	Resposta do sensor compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) para determinação de amônia em amostra real.	74

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 -	Tipos de poliestireno, características e aplicações.	17
Quadro 2 -	Descrição dos componentes da cela de análise.	22
Quadro 3 -	Tipos de poliestireno, características e aplicações.	24
Quadro 4 -	Descrição dos componentes da cela de análise.	41
Tabela 1 -	Reagentes, solventes e suas especificações.	36
Tabela 2 -	Equipamentos e acessórios.	37
Tabela 3 -	Acionamento das válvulas e do microventilador.	40
Tabela 4 -	Configuração do planejamento fatorial 2^4 com 5 pontos centrais.	47
Tabela 5 -	Dados de TG do poliestireno e do compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).	54
Tabela 6 -	Matriz do planejamento experimental e resultados de amplitude de sinal de resistência.	64
Tabela 7 -	Estimativa dos efeitos e erros para o planejamento 2^4 utilizando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).	65
Tabela 8 -	Estimativa dos efeitos e erros para o planejamento 2^4 utilizando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).	67
Tabela 9 -	Estimativa dos efeitos e erros para o planejamento 2^4 utilizando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).	69
Tabela 10 -	Figuras de mérito dos diferentes compósitos XGNP/PS usados como sensores de amônia na faixa de concentração de 10 - 50 mg L ⁻¹ .	73
Tabela 11 -	Figuras de mérito do compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) usado como sensor de amônia na faixa de concentração de 5 - 30 mg L ⁻¹ .	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Ampere
Atm	Atmosfera
CC	Corrente Contínua
Dp	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
GPPS	<i>General Purpose Polystyrene</i>
L	Litro
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Miligrama
Min	Minuto
MV	Microventilador
NPG	Nanoplaquetas de Grafeno
p.a.	Para Análise
Pa	Pascal
OS	Poliestireno
S	Segundos
T-5%	Tempo de decomposição de 5% da massa da amostra
T-10%	Tempo de decomposição de 10% da massa da amostra
T-50%	Tempo de decomposição de 50% da massa da amostra
t_{exaustão}	Tempo de exaustão com ar sintético
t_{exposição}	Tempo de exposição ao gás de teste
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
V	Volt
V₁	Válvula de pistão 1
V₂	Válvula de pistão 2
V₃	Válvula de pistão 3

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	NANOMATERIAIS	17
2.1.1	Grafeno	18
2.2	POLÍMEROS	21
2.2.1	Poliestireno	23
2.3	NANOCOMPÓSITOS	25
2.3.1	Compósitos poliméricos com grafeno	26
2.4	SENSORES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO-POLÍMERO	27
2.5	AMÔNIA	29
2.6	CAMA AVIÁRIA	32
3.	OBJETIVOS	35
3.1	GERAL	35
3.2	ESPECÍFICOS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	36
4.2	SOLUÇÕES	36
4.2.1	Solução estoque e soluções de trabalho	36
4.3	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	37
4.3.1	Descrição geral do dispositivo eletrônico proposto	38
4.3.2	Sistema de controle e aquisição de dados	39
4.3.3	Cela de análise	40
4.3.4	Compartimento da amostra	43
4.3.5	Substratos	43
4.4	SÍNTESE E DEPOSIÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS NOS SUBSTRATOS.....	44
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO XGNP/PS	45
4.6	AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR	46
4.6.1	Teste de sensibilidade	46

4.6.2	Teste de proporção dos compósitos XGNP/PS	46
4.6.3	Fatores físicos de análise e planejamento fatorial	46
4.6.4	Figuras de mérito	48
4.7	APLICAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR	49
4.7.1	Preparo da amostra: cama aviária e determinação de amônia na amostra	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO XGNP/PS	50
5.1.1	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
5.1.2	Espectroscopia Raman	52
5.1.3	Termogravimetria (TG)	53
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.2	AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS	60
5.2.1	Teste de sensibilidade	60
5.2.2	Influência da composição do compósito XGNP/PS	62
5.2.3	Fatores físicos e planejamento fatorial	63
5.2.4	Figuras de mérito	70
5.3	APLICAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR	73
5.3.1	Determinação de amônia em amostra real	73
6	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO	85

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais possuem propriedades elétricas, ópticas e mecânicas únicas, isso têm atraído a atenção de pesquisadores, devido seu alto potencial de aplicações (Llobet, 2013). Assim, o desenvolvimento de novos nanomateriais têm permitido a criação de novas técnicas e dispositivos de diagnóstico, de monitoramento e de fins terapêuticos (Martins, 2012).

Os nanocompósitos são nanomateriais que possuem pelo menos um componente em escala nanométrica introduzido na sua matriz metálica, cerâmica ou polimérica (Moraes, 2014). A presença dos componentes nanométricos produz melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e funcionais das matrizes (Sharma, 2014).

Um polímero muito empregado como matriz de nanocompósitos é o poliestireno, que quando aliado ao grafeno produz nanomateriais com resistência térmica e elétrica altas, devido às numerosas interfaces produzidas entre grafeno-poliestireno (Montenegro, 2002; Tavoli, 2013).

Nanopartículas de grafeno combinadas a polímeros, como o poliestireno, podem produzir nanocompósitos poliméricos sensíveis a gás. Estes filmes poliméricos podem atuar como elementos sensores que apresentam ganhos sensoriais significativos, como maior sensibilidade e seletividade, menores limites de detecção e quantificação, operação segura, preparo simples e resposta rápida (Tsizh, 2020, Tabr, 2019; Sharma, 2014).

A explicação para melhorias sensoriais observadas nestes nanocompósitos é a incorporação do grafeno na matriz polimérica, o que favorece o movimento dos elétrons, contribuindo para a adsorção dos analitos e desprotonação da superfície do compósito (Tabr, 2019; Sharma, 2014; Chang, 2013).

Além disso, a adição de grafeno, mesmo que em pequena quantidade, pode melhorar a estabilidade térmica e reduzir a liberação de calor e gases tóxicos durante a combustão, produzindo materiais poliméricos muito mais seguros (Zhou, 2013).

Materiais à base de grafeno têm grande potencial para aplicação como detectores de amônia, por isso têm sido estudados recentemente como sensores (Doung, 2021; Zhu, 2021; Tabr, 2019; Kwak, 2019).

Os sensores à base de grafeno têm alta sensibilidade, devido à alta adsorção de moléculas de gás na superfície do sensor, e ruído elétrico intrinsecamente baixo, consequência de sua estrutura cristalina (Zhu, 2021; Tabr, 2019).

A amônia é um poluente atmosférico extremamente perigoso e prejudicial ao meio ambiente, à saúde humana e animal (Jia, 2015; Yu, 2020). A emissão de amônia pode provocar a formação de aerossóis particulados de amônio no ar atmosférico, o que contribui para a acidificação do solo, eutrofização das águas superficiais e nitrificação das águas subterrâneas (Jiang, 2021; Huang, 2020; Zhao, 2020).

A exposição humana à amônia pode causar efeitos imunológicos, irritação respiratória e neurológica e até a morte (Huang, 2020). Conforme determinado pela Administração de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (OSHA - Occupational Safety and Health Administration), a concentração máxima de amônia permitida no local de trabalho é de 20 mg L⁻¹ por 8 horas e o limite de exposição é de 35 mg L⁻¹ em períodos de no máximo 15 minutos (Zhu, 2021).

Problemas causados pela exposição à amônia também oferecem um grande risco para a saúde, desempenho e bem-estar dos animais. Em instalações avícolas, a decomposição microbiana de ácido úrico e proteínas não digeridas presentes nos excrementos das aves podem formar amônia gasosa (Mowrer, 2016).

A amônia gasosa é absorvida pelas aves no muco das vias aéreas distais, causando doenças respiratórias, redução da taxa de crescimento e da qualidade da carcaça (Costantino, 2020; Hofmann, 2020; Hernandez, 2001).

Além de doenças respiratórias, a exposição de frangos de corte a concentrações de amônia entre 25 e 50 mg L⁻¹ por 14 dias pode causar lesões oculares, ceratoconjuntivite e outras doenças oculares (Costantino, 2020).

Portanto, o monitoramento e controle da emissão de amônia gasosa nos dejetos produzidos em aviários são extremamente necessários para evitar riscos à saúde dos animais e dos trabalhadores avícolas, bem como reduzir as perdas financeiras e ambientais (Hofmann, 2020).

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um filme sensor baseado em nanoplaquetas de grafeno e poliestireno (XGNP/PS) para a determinação de amônia, utilizando um protótipo de sistema de análise baseado em sinais de variação de resistência elétrica.

A composição do protótipo do sistema de análise consistiu em um sistema de controle e aquisição de dados, um sistema de detecção, um compartimento de amostra e uma célula de detecção. O sistema foi aplicado para determinar o gás amônia em amostras de esterco de frango de corte.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOMATERIAIS

Na composição dos nanomateriais há pelo menos um item em nano escala, ou seja, com dimensões entre cerca de 1 e 100 nanômetros. Por ter tamanhos de partícula muito pequenos e área superficial muito grande, os nanomateriais apresentam propriedades únicas que os tornam alvo de muitas pesquisas (Wu, 2020; Martins, 2012).

Dentre as principais propriedades destes materiais podemos destacar alta relação superfície-volume, flexibilidade aprimorada, transparência óptica, presença de múltiplos locais de reação e alta sensibilidade de superfície (Sharma, 2021).

A grande área de superfície dos nanomateriais aliada a sua afinidade específica para analitos em nível de ultra-traço, provocam melhorias na seletividade e sensibilidade de técnicas analíticas, sendo integrados a etapas de amostragem, preparação de amostras para a extração e pré-concentração e determinação de vários poluentes orgânicos (Azzouz, 2018).

Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com sua geometria estrutural, composição química ou dimensionalidade. Sobre a dimensionalidade destes materiais em nano escala, são empregadas quatro categorias de nanomateriais, conforme descrito no **Quadro 1** (Azzouz, 2018).

Quadro 1 – Classificação dos nanomateriais quanto a dimensionalidade

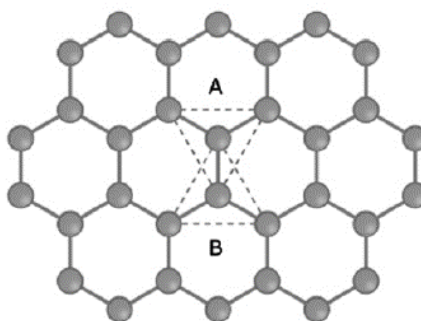
Classificação	Exemplos
Zero-dimensional	Nanopartículas, pontos quânticos e pontos de carbono.
Unidimensional	Nanotubos, nanofios, nanofitas, nanobastões e nanoestruturas hierárquicas
Bidimensional	Estruturas ramificadas, nanoplacas, nanoprismas, nanoparedes, nanofolhas e nanodiscos
Tridimensional	Estruturas dendríticas, nanopilares, nanocones e nanoflores.

Fonte: Adaptado de Azzouz (Azzouz, 2018).

2.1.1 GRAFENO

O grafeno é um nanomaterial formado por um retículo cristalino bidimensional de átomos de carbono sp^2 , com dois átomos em sua célula unitária nanoestruturada (Azzouz, 2018; Soldano, 2010). A estrutura do grafeno é composta por dois subretículos triangulares interpenetrados, representados por A e B, na **Figura 1**. A distância entre estes subretículos é de 3,35 Å e o comprimento da ligação entre os átomos de carbono é de 1,42 Å (Soldano, 2010).

Figura 1 - Estrutura do grafeno.



Fonte: Adaptado de Soldano (Soldano, 2010).

Para cada átomo de carbono do grafeno, os orbitais de valência (2s, 2px e 2py) são hibridizados, resultando em três orbitais σ planares (sp^2) separados por 120° e um orbital 2p restante (2pz) orientado no eixo perpendicular ao plano do grafeno. Cada orbital sp^2 forma uma forte ligação σ com três átomos de carbono vizinhos, o que forma uma estrutura hexagonal e garante a estabilidade mecânica da rede e suas propriedades elásticas. A interação adjacente entre os orbitais 2pz forma as bandas de valência (π) e de condução (π^*), que explicam a condução planar (Lu, 2013).

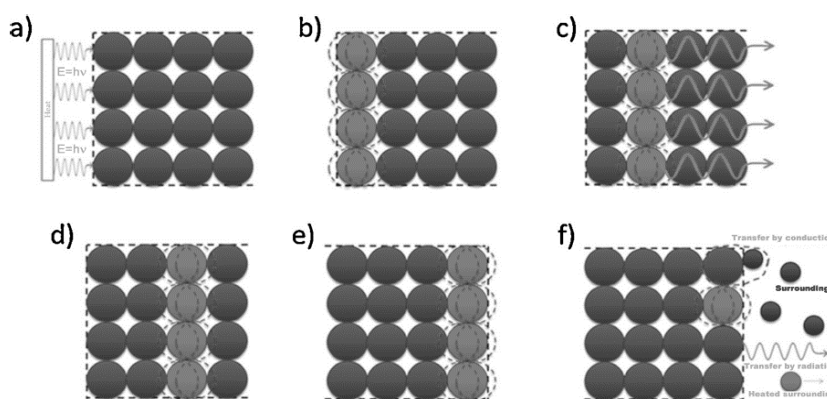
O cristal bidimensional de grafeno tem uma estrutura de baixo defeito (Sharma, 2021) e apresenta uma estabilidade intrínseca, explicada por suaves deformações tridimensionais. Essas ondulações em três dimensões representam um ganho de energia elástica e provavelmente ocorrem devido a interação entre os fônons com grandes comprimentos de onda, o que estabiliza as membranas atômicas (Meyer, 2007). Fônons são modos de vibração de energia quantizada que fazem parte de uma rede cristalina rígida (Li, 2017a).

As principais propriedades físico-químicas do grafeno são sua grande área de superfície específica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta condutividade térmica, flexibilidade, módulo de elasticidade, mobilidade de transporte rápida, alta resistência à fratura e à tração. Além de exibir alta absorbância e possuir estabilidade térmica e química aprimoradas (Sharma, 2021; Azzouz, 2018).

No grafeno todos os átomos de carbono estão fixados a uma camada por uma ligação covalente, quando estes átomos são expostos a uma fonte de calor e começam a vibrar, as vibrações passam rapidamente aos átomos circundantes por causa da força das ligações covalentes e do denso empacotamento de átomos em rede (Li, 2017a).

O mecanismo fundamental da condutividade térmica do grafeno está associado a fônons e elétrons, por causa da sua propriedade metálica (Yao, 2016b; Burger, 2016). Como a contribuição dos elétrons na condutividade térmica do grafeno é muito pequena, a principal forma de propagação de calor nesse material é por ondas de fônons, semelhante ao mecanismo de condução térmica em materiais cristalinos, como descrito na **Figura 2** (Yao, 2016b; Burger, 2016).

Figura 2 - Esquema do mecanismo de condução térmica de materiais cristalinos, aplicado ao grafeno.



Fonte: Adaptado de Burger (Burger, 2016).

(a) Os átomos da superfície da amostra têm contato com a energia térmica. (b) Os átomos da superfície ganham energia vibracional. (c) A energia térmica dos átomos da superfície é então transferida para os átomos adjacentes. (d) A energia térmica é transmitida pela amostra. (e) A energia térmica é difundida para todo o cristal. (f) Ao atingir a superfície oposta da amostra, o calor é então parcialmente transferido por condução ou radiação para os arredores.

A condutividade elétrica do grafeno é extremamente superior à de outros materiais, devido as ligações π (π) presentes. O grafeno transforma sinais químicos em corrente elétrica por meio de transdução (Sharma, 2021).

O grafeno possui *bandgap* igual a zero (Sharma, 2021). O que pode limitar seu uso em casos especiais onde são necessários *bandgap* específicos. Porém, o *bandgap* do grafeno pode ser alterado com a quebra de simetria da rede no plano lateral por modificação estrutural e química (Lu, 2013).

Devido sua versatilidade de combinação com vários materiais, o grafeno pode ser incorporado com outros materiais para obter propriedades desejáveis para a detecção de traços de compostos específicos ou elementos tóxicos prejudiciais, como metais pesados ou produtos químicos industriais (Sharma, 2021; Rodbari, 2016).

A família do grafeno abrange os diferentes materiais de carbono bidimensionais: carbono turbostrático, nanoplacas de grafite, grafite esfoliada, nanofolhas, nanofibras e nanoplacas de grafeno, pontos quânticos de grafeno, óxidos de grafite e de grafeno, grafeno multicamada, entre outros (Bianco, 2013).

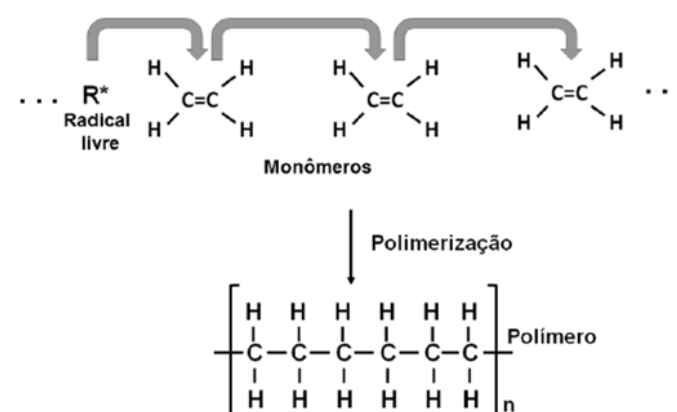
O grafeno multicamada é um material bidimensional com um número bem definido, pequeno e contável de camadas empilhadas (entre duas e dez), com dimensão lateral estendida de até 100 nm. Materiais com número de camadas de carbono sp^2 superior a dez tem estrutura eletrônica indistinguível do grafite, sendo assim, este é o limite entre materiais de grafite e materiais de grafeno. O grafeno multicamada é muito aplicado em tintas condutoras, lubrificantes, materiais aditivos, compósitos e sensores. (Bianco, 2013; Lu, 2013).

O grafeno multicamada tem sido o mais usado para fabricação de compósitos, pois oferece o maior potencial para aprimoramento da condutividade elétrica. A justificativa para esse comportamento é que os materiais grafênicos de camadas múltiplas geralmente têm uma melhor dispersibilidade do que os de parede única (Ugur, 2010). A condutividade térmica destes materiais grafênicos é anisotrópica, pois existe uma dificuldade em transmitir as vibrações entre as multicamadas do grafeno, devido às forças de van der Waals presentes entre as camadas de grafeno (Li, 2017a).

2.2 POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades químicas ao longo de uma cadeia carbônica linear. Os polímeros são constituídos por monômeros unidos covalentemente ou por interações físicas, devido à reação de polimerização, como representada na **Figura 3** (Varnava, 2021; Castro, 2019).

Figura 3 – Reação de polimerização.



Fonte: Adaptado de Castro (Castro, 2019).

Baseado em sua origem, classificam-se os polímeros em dois tipos: naturais ou sintéticos. São exemplos de polímeros naturais: as proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos, amido, látex e algodão. No caso dos polímeros sintéticos, aqueles que são derivados de combustíveis fósseis, podemos citar como exemplos: o poliestireno, o polietileno, o polipropileno e o policloreto de vinila (Castro, 2019).

O primeiro registro do uso de polímeros naturais aponta para o uso de borrachas naturais por populações indígenas sul-americanas (1600 a.C.) para confecção de sapatos e brinquedos impermeáveis. O primeiro registro do uso de polímeros sintéticos é atribuído ao desenvolvimento da vulcanização com enxofre da borracha natural, em 1839, por Charles Goodyear (Varnava, 2021).

Outra forma de classificar polímeros considera suas propriedades termofísicas. Assim, os polímeros são agrupados em quatro grupos: polímeros termofixos, elastômeros, elastômeros termoplásticos e géis, que são descritos resumidamente no **Quadro 2** (Varnava, 2021).

Quadro 2 – Principais características das principais classes de polímeros.

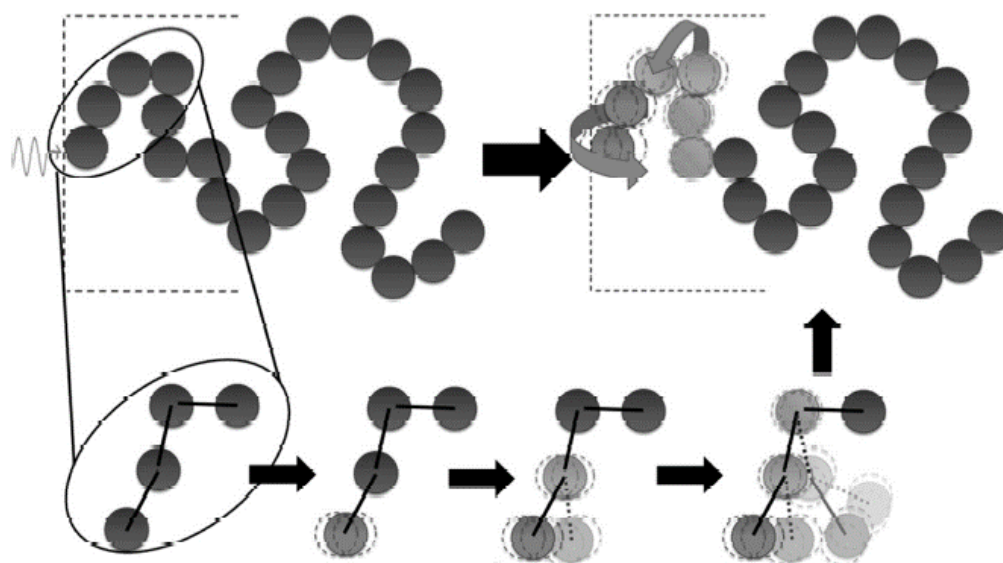
Polímeros	Principais características	Aplicações
Termofixos	Polímeros altamente reticulados	Objetos rígidos, como móveis e utensílios domésticos.
Elastômeros	Polímeros levemente reticulados	Objetos flexíveis, como luvas, pneus e borrachas.
Elastômeros termofixos	Polímeros flexíveis que podem ser remoldados a altas temperaturas	Objetos recicláveis, como garrafas e reservatórios.
Géis	Polímeros hidrofílicos	Fraldas, absorventes higiênicos, lentes de contato e módulos agrícolas retentores de água.

Fonte: Adaptado de Varnava (Varnava, 2021).

A condutividade térmica dos polímeros sofre a influência de muitos fatores, como temperatura e orientação das macromoléculas (Li, 2017a). Geralmente os materiais poliméricos comportam-se como isolantes térmicos, devido sua natureza amorfa com muitos defeitos, responsáveis pela alta dispersão de energia e, consequentemente, baixa condutividade térmica (Li, 2017; Burger, 2016).

O mecanismo fundamental de condução de calor da maioria dos polímeros é baseado em numerosos fônons, como demonstrado na **Figura 4** (Li, 2017a). De forma que ao entrar em contato com a fonte de calor, os átomos da superfície transferem o calor para a cadeia molecular por vibrações, fazendo o calor se propagar lentamente de um átomo para outro. Esta propagação provoca mais vibrações e rotações desordenadas dos átomos, reduzindo a condutividade térmica drasticamente (Li, 2017; Burger, 2016).

Figura 4 – Esquema do mecanismo de condução térmica de polímeros.



Fonte: Adaptado de Burger (Burger, 2016).

A condutividade térmica dos polímeros pode ser melhorada, a partir da modificação dos aspectos estruturais do material ou da incorporação de cargas de alta condutividade térmica (Li, 2017a; Burger, 2016).

Os polímeros têm potencial de aplicação como matrizes de compósitos, pois apresentam vantagens como leveza e resistência à corrosão, simples processamento e baixo custo, quando comparados a outros materiais (Monteiro, 2022; Li, 2017; Tavoli, 2013).

2.2.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero formado por uma cadeia hidrocarbônica com um grupo fenil ligado a um dos carbonos do grupo vinil, sua fórmula estrutural é representada na **Figura 5**. O PS é a resina termoplástica mais antiga fabricada no mundo, começou a ser produzido comercialmente na Alemanha em 1930, obtido a partir da polimerização do estireno via radicais livres. (Kausar, 2020; Sarkis, 2009; Montenegro, 2002).

Cristal	Transparência, alto brilho e fácil coloração pela adição de agentes corantes. Também conhecido como standard e poliestireno normal.	Descartáveis, embalagens espumadas, utilidades domésticas, embalagens para cosméticos e alimentos.
Expandido	Espuma rígida produto da expansão da resina PS durante a sua polimerização, causada pela adição de um agente de expansão, como hidrocarbonetos criogênicos. Conhecido no Brasil como isopor, em referência a marca comercial da Basf-Isopor®.	Proteção de embalagens, isolamento térmico, sistemas construtivos, estabilização de solos e encostas, preenchimento de lajes, juntas de dilatação, materiais esportivos, papelaria, blocos para usinagem técnica.

Fonte: Adaptado de Montenegro (Montenegro, 2002).

O PS tem sido muito empregado como matriz polimérica em compósitos e nanocompósitos, uma vez que pode oferecer melhorias em propriedades mecânicas e de tenacidade (Kausar, 2020).

Nanocompósitos que incorporam grafeno em matrizes de PS têm atraído atenção dos pesquisadores e tornado esta área de pesquisa altamente ativa, baseado no excelente desempenho comercial dos nanocompósitos de PS/grafeno, que podem ser aplicados para diversas aplicações comerciais, como eletrônicos, sensores, dispositivos de armazenamento de energia, blindagem contra interferência eletromagnética e aplicações biomédicas (Kausar, 2020).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos, semelhantemente a compósitos tradicionais, possuem uma matriz e um componente que está disperso nela, chamado de carga (Monteiro, 2022; Castro, 2016). As matrizes mais comuns de serem utilizadas em nanocompósitos são as metálicas, cerâmicas e poliméricas (Castro, 2016; Moraes, 2014).

As matrizes poliméricas apresentam potencial de aplicação por apresentarem propriedades interessantes, como flexibilidade, moldabilidade, durabilidade e baixo custo (Monteiro, 2022; Castro, 2016; Srivastava, 2011).

Os nanocompósitos possuem pelo menos um componente em nanoescala, introduzido na sua matriz (Monteiro, 2022; Moraes, 2014). À medida que as nanopartículas são adicionadas a um material comum, ocorre o refino do grão promovido pelas nanopartículas, formando uma estrutura intragranular ou intergranular, que melhora o contorno do grão e promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e funcionais dos materiais (Monteiro, 2022; Wu, 2020; Sharma, 2014).

A presença destes nanocomponentes provoca melhorias em diversas propriedades dos nanocompósitos, devido as interações na interface entre matriz/carga serem mais fortes do que em compósitos tradicionais (Sharma, 2014).

Em alguns casos, visando provocar o aumento da condutividade de polímeros ou torná-los semicondutores são empregados materiais com alta condutividade como fornecedores de cargas (Li, 2017a).

A literatura descreve o uso dos mais variados materiais para esta finalidade, como nitreto de boro (Hu, 2017; Fang, 2017; Yao, 2016a), nanotubos de carbono (Yu, 2010; Yang, 2010; Choi, 2013), óxido de alumínio (Im, 2011; Li, 2017b), diamante (Cho, 2012; Yu, 2013; Saw, 2012) e grafeno (Yavari, 2011; Shtein, 2015).

2.3.1 Compósitos poliméricos com grafeno

Os compósitos de grafeno-polímero permitem o aprimoramento do desempenho elétrico e eletroquímico, ganhos na condutividade elétrica e na capacitância e aumento de propriedades fotônicas, fotoelétricas e mecânicas, já que o grafeno atua como um canal condutor elétrico (Chang, 2013).

Em compósitos grafeno-polímeros são estabelecidas interações do tipo p-p entre a matriz e a nanocarga, o que pode provocar uma condutividade térmica anisotrópica (Kausar, 2020).

A combinação dos grupos funcionais hidrofílicos dos materiais poliméricos com as camadas hidrofóbicas dos carbonos grafênicos resulta em um compósito de caráter anfifílico (Yin, 2013).

Alguns compósitos grafeno-polímero apresentam resistência térmica alta, pois como o grafeno possui uma área superficial específica muito alta, ao ser adicionado ao polímero, são produzidas numerosas interfaces. Estas interfaces causam a dispersão de fônons e explicam a resistência térmica alta da interface grafeno-polímero (Li, 2017a).

Além disso, uma pequena adição de grafeno melhora a estabilidade térmica e reduz a liberação de calor e gases tóxicos durante a combustão dos polímeros, por causa do efeito de barreira física do grafeno no compósito. Devido as interações interfaciais entre grafeno e polímeros, há a diminuição da difusão de gases e produtos de degradação, produzindo materiais poliméricos muito mais seguros (Zhou, 2013).

O principal fator determinante na condutividade térmica destes compósitos é a resistência térmica interfacial do grafeno e do polímero. Abaixo do limite de percolação, as cargas não conseguem se conectar para a formação de uma camada de condução térmica (Li, 2017a).

No entanto, quando a quantidade de grafeno é maior que o limiar de percolação, o calor no compósito transfere-se principalmente pela via de condução térmica e a resistência diminui, devido à alta condutividade térmica do grafeno (Li, 2017a).

O desempenho e as propriedades dos nanocompósitos grafeno-polímero são influenciados por fatores como a qualidade da matriz polimérica e das nanopartículas de grafeno, bem como a proporção e a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica (Muñoz, 2016).

Os nanocompósitos de grafeno-polímero têm sido alvo de muitos estudos por apresentarem notáveis propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica e boa estabilidade térmica (Kausar, 2020). Em especial, os compósitos de poliestireno com grafeno recebem destaque em aplicações industriais, devido seu baixo custo e peso leve (Aized, 2018).

2.4 SENSORES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO-POLÍMERO

Nanocompósitos podem ser empregados como sensores para a detecção de íons inorgânicos, vapores orgânicos, biomoléculas e micro-organismos (Fatema, 2020; Chang, 2013). A aplicação de sensores baseados em nanocompósitos surge como

uma alternativa às limitações apresentadas pelos sensores sólidos, como as baixas sensibilidade e seletividade (Meng, 2015; Kaur, 2016).

Quando aplicado a detecção de vapores, o grafeno apresenta excelente desempenho, especialmente para NO₂, NO, CO, CO₂, NH₃, SO₂, H₂, Cl₂ e vapores orgânicos, como acetona, benzeno e tolueno (Chang, 2013).

A incorporação de materiais grafênicos às matrizes poliméricas em sensores tem sido muito empregada atualmente, pois permite melhorias em suas características, como maiores sensibilidade e seletividade, menores limites de detecção e quantificação, o que amplia a capacidade de detecção para um número cada vez maior de gases à temperatura ambiente (Sharma, 2014).

As moléculas de polímeros presentes nestes nanocompósitos pode ser usada para melhorar a solubilidade do grafeno e facilitar a transferência de carga entre o material grafênico e as moléculas polares adsorvidas na superfície do compósito sensor (Chang, 2013; Sharma, 2014).

A matriz polimérica evita a aglomeração das nanopartículas de grafeno, contribuindo para uma boa distribuição das nanoestruturas e aumentando a área superficial efetiva disponível para a adsorção das moléculas do analito (Meng, 2015).

Por outro lado, as nanopartículas de grafeno podem ajustar a morfologia polimérica tipicamente densa, característica que dificulta a difusão dos gases e reduz a sensibilidade dos polímeros (Meng, 2015).

O alto desempenho de sensores baseados em compósitos grafeno-polímero é resultado de um efeito sinérgico, que provoca uma microestrutura porosa que pode ter a condutividade elétrica controlada pela variação da porcentagem em peso do grafeno (Gutiérrez, 2014; Meng, 2015).

As camadas bidimensionais de átomos de carbono do grafeno atuam como blocos de construção do material de carbono sp², o que permite a detecção de analitos por forte e seletiva adsorção dos íons alvo. Além disso, suas propriedades elétricas, eletrônicas e mecânicas, viabilizam a mobilidade de elétrons, o que também aumenta a sensibilidade do material (Gutiérrez, 2014).

O fundamento do funcionamento dos sensores baseados em compósitos grafeno-polímero é baseado no processo de intumescimento. Quando moléculas orgânicas adsorvem no nanomaterial, a parte polimérica incha, o que reduz o número de

caminhos de condução elétrica no nanocompósito, aumentando a resistência geral do material sensor (Wang, 2016a).

Este processo ocorre em consequência de mecanismos químicos e eletroquímicos de dopagem/desdopagem e oxidação/redução, provocando uma resposta sensível, forte e rápida à temperatura ambiente. Como resultado, a resistência elétrica do material híbrido muda e a variação é medida como resposta do sensor (Kaur, 2016).

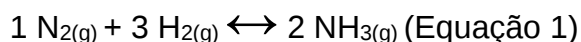
Em comparação com sensores ópticos e sensíveis à massa, o sinal de sensores baseados em eletricidade pode ser detectado com menor número de processos de transferência. Essa é uma grande vantagem de usar sensores baseados em mudanças nas propriedades elétricas (Zhu, 2021).

2.5 AMÔNIA

A amônia (NH_3) é a composição alcalina da atmosfera mais importante, pois desempenha papel crucial na química atmosférica e no ciclo do nitrogênio, participa da formação de aerossóis inorgânicos secundários, incluindo sulfato, nitrato e amônio, contribuindo assim para as concentrações elevadas de material particulado fino (Zhao, 2020).

As partículas de aerossóis inorgânicos formadas influenciam o equilíbrio da radiação da Terra, espalhando a luz e alterando a refletividade do planeta, o que causa efeitos atmosféricos e ecossistêmicos (Jiang, 2021).

A amônia é produzida por fontes naturais e antropogênicas, pode ser obtida industrialmente através do processo Haber - Bosch, via reação entre N_2 e H_2 , usando ferro como catalisador misturado com alguns óxidos (Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 , CaO , MgO), a 450°C e 270 atm de pressão, como representado na Equação 1 (Castro, 2011).



A amônia é uma matéria-prima importante para a síntese de muitos produtos, como o ácido nítrico e cloreto de amônio. É precursora de fertilizantes, pois contribui bastante para as necessidades nutricionais dos organismos terrestres. A amônia é muito empregada no processamento de alimentos, controle de qualidade do ar e diagnóstico médico (Yu, 2020; Jia, 2015).

Os usos da amônia como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria do petróleo e como gás de refrigeração em sistemas industriais também são conhecidos (Castro, 2011).

Embora tenha diferentes aplicações, inclusive na área alimentar e ambiental, a amônia é um gás altamente tóxico, conhecido por ser um poluente do ar extremamente prejudicial à saúde humana, animal e ao meio ambiente. A exposição de seres humanos a concentrações de amônia gasosa superiores a 500 mg L^{-1} pode levar a queimaduras graves da pele, olhos, garganta ou pulmões, causando cegueira e doenças pulmonares (Jia, 2015; Yu, 2020).

Segundo a Administração de Saúde e Segurança Ocupacional dos EUA (OSHA), o padrão de segurança para exposição humana à amônia é de 20 mg L^{-1} por 8 horas ou 35 mg L^{-1} por menos de 15 min (Yu, 2020).

No caso de bem-estar animal, a presença de amônia em concentrações superiores a 5 mg L^{-1} pode causar perda de peso, subdesenvolvimento e maior índice de mortalidade (Santos, 2010).

Além disso, a amônia é considerada poluente ambiental, devido a sua alta reatividade com ácidos presentes no ar, como o ácido nítrico e ácido sulfúrico, forma aerossóis como nitrato de amônio e sulfato de amônio. Os aerossóis de amônia causam um efeito redutor de temperatura, prejudicando o equilíbrio do balanço global de efeito estufa (Kwak, 2019).

A presença de amônia na respiração humana é um biomarcador crítico para o diagnóstico de doenças pulmonares e renais e seu monitoramento é muito importante na rotina clínica (Kwak, 2019).

Os sensores de amônia são necessários em muitas situações, incluindo a detecção de vazamentos em sistema de ar-condicionado para evitar acidentes fatais, monitoramento ambiental e análise da respiração humana para diagnósticos de doenças letais (Fu, 2014).

A determinação da amônia pode ser realizada a partir de várias técnicas, sendo essencial selecionar a que melhor se adeque às condições e propósitos da análise, assim como o tipo de amostra (Yang, 2018).

A literatura descreve a utilização de métodos diversos baseados em técnicas como quimioluminescência (Chen, 2012), métodos cromatográficos (Kurzyca, 2016;

Watson, 2016; Li, 2012), fluorescência (Felix, 2012), análise por injeção em fluxo (Han, 2015; Sraj, 2014) e sensores piezelétricos (Zvyagin, 2010).

A forma de captura da amônia gasosa para amostragem é uma etapa importante para a sua determinação, podendo ocorrer de maneira direta ou indireta. Em determinações indiretas, a quantidade de amônia volatizada é estimada a partir de multicritérios, como quantidade de amostra, quantidade de amônia perdida por lixiviação etc. Esta forma de determinação está muito associada a erros e má praticabilidade (Yang, 2018).

No modo direto, a amônia volatizada no ar é coletada no campo por meio de um dispositivo de captura ou uma solução ácida como ácido bórico (Wang, 2016b), ácido ortofosfórico (Yang, 2015a) ou ácido sulfúrico (Loyon, 2007). Quando comparado ao modo de determinação indireta de amônia, o modo de determinação direta de amônia é mais preciso (Yang, 2018).

Podem ser citados como métodos de determinação direta de amônia os métodos de enclausuramento (Shangguan, 2012; Xu, 2011), o método de ventilação (Yang, 2015b; Yang, 2013), o método de enclausuramento de fluxo de ar contínuo (Zhang, 2016; Shang, 2014), o método de túnel de vento (Lockyer, 2010; Loubet, 1999) e o método micrometeorológico (Andreas, 2006; Sommer, 2005).

O método baseado no reagente de Nessler é empregado como método padrão de determinação de amônia em ar em vários países como Alemanha e China (R017, Himedia Laboratories, 2017).

Neste procedimento, a concentração de amônia é determinada por espectrofotometria usando uma solução de ácido sulfúrico e o reagente de Nessler (tetraiodomercurato de potássio). A determinação da concentração de amônia é realizada em função da absorbância do complexo amarelo formado pelos íons de iodo e mercúrio com amônia, com absorção máxima em 420 nm (Xu, 2019).

Apesar do método de Nessler não demandar equipamentos sofisticados, nem apresentar interferência do *background*, algumas desvantagens são encontradas no seu uso. Por empregar soluções absorventes, as amostras estudadas por este método não adequadas para transporte de longas distâncias, sua amostragem é limitada à amostragem estacionária, a análise deve ser realizada no mesmo dia da amostragem e o reagente de Nessler é altamente tóxico (Xu, 2019).

A determinação de amônia pode ser realizada através de diferentes tipos de sensores, por exemplo, sensores ópticos, gravimétricos, eletroquímicos e de estado sólido, sendo estes dois últimos os dispositivos mais comuns, conhecidos por sua segurança e baixo custo (Jia, 2015; Fu, 2014).

Os sensores de amônia convencionais geralmente são baseados em óxidos metálicos (ZnO , SnO_2 e WO_3), porém estes requerem altas temperaturas de trabalho ($>200^\circ\text{C}$) (Doung, 2021).

Além disso, estes sensores de amônia podem apresentar algumas desvantagens que limitam sua aplicação, como as grandes dimensões do equipamento, alto custo, grande consumo de reagentes e energia, baixas sensibilidade e seletividade, tempo de vida limitado e difícil miniaturização (Aarya, 2019).

As limitações desses sensores podem ser superadas com o emprego de nanomateriais sensíveis à amônia. Os sensores baseados em compósitos grafeno-polímero respondem rapidamente a mudanças na concentração de amônia, com baixos tempos de recuperação, bom desempenho à temperatura ambiente, estabilidade, sensibilidade, reprodutibilidade, flexibilidade, baixo custo e simples manuseio (Aarya, 2019).

2.6 CAMA AVIÁRIA

A cama aviária é o material absorvente que forra o piso do aviário, servindo como superfície macia que evita a formação de calos e lesões no peito e nas patas dos animais. Além disso, a cama aviária recebe excretas, penas, descamações e restos de ração, formando uma mistura conhecida como serapilheira. A cama aviária é responsável também pela absorção de umidade e pelo isolamento térmico (Shah, 2014; Hernandez, 2002).

Os materiais mais utilizados na composição da cama aviária são cascas de arroz, cascas de amendoim, maravalha de madeira e papel. O manejo da cama aviária deve ser realizado corretamente para evitar que a produção de pó e de amônia, controlar a umidade e a proliferação de insetos e agentes transmissores de doenças (Hernandez, 2002).

O ácido úrico é a forma final de excreção de resíduos nitrogenados das aves, ao contrário dos mamíferos, cuja principal forma de excretar resíduos nitrogenados é a ureia. A degradação microbiana do ácido úrico presente no estrume das aves produz amônia, cerca de 50% do nitrogênio excretal é volatilizado nesta forma (Mowrer, 2016).

A amônia produzida pela hidrólise bacteriana das excretas de aves é acumulada na cama aviária, podendo volatilizar para atmosfera, dispersar e depositar nos ecossistemas terrestres. Mesmo o nitrogênio sendo um nutriente essencial para o crescimento de plantas, o seu excesso pode gerar consequências ambientais negativas, provocando nas plantas menor resistência a pragas e doenças e menor tolerância à seca e geada (Riddick, 2014).

A deposição da amônia em águas superficiais pode resultar em acidificação e eutrofização, podendo causar a proliferação de algas em ecossistemas vulneráveis, prejudicando a biodiversidade nativa. Em águas subterrâneas, a amônia influencia diretamente a contaminação por nitratos (Jiang, 2021; Huang, 2020).

A emissão de amônia em instalações avícolas prejudica a saúde das aves, mesmo que em concentrações baixas como 10 mg L^{-1} . A amônia é absorvida pelas aves no muco distal das vias aéreas, aumenta a inflamação da mucosa e causa irritações na traqueia dos animais e aumenta a ocorrência de doenças respiratórias (Costantino, 2020; Branco, 2017; Hernandez, 2001).

Aves expostas a concentrações de amônia superiores a 20 mg L^{-1} durante 14 dias podem apresentar maior susceptibilidade a bronquite bacteriana e problemas oculares, podendo causar cegueira e mortalidade dos animais. (Costantino, 2020; Branco, 2017; Oliveira, 2003).

Os efeitos da exposição a amônia também podem ser sentidos pelos trabalhadores do setor avícola, que apresentam sintomas agudos ou crônicos como tosse, irritação nos olhos e na garganta, fadiga, congestão nasal, espirros, dor de cabeça e febre (Oliveira, 2003).

A volatilização de amônia em camas aviárias pode ser potencializada por diferentes fatores, como tipologia do aviário, manejo da ventilação, características físicas e químicas da cama aviária, condições ambientais internas e externas, entre outras (Branco, 2017).

Aspectos ambientais como o aumento da temperatura e da disponibilidade de água contribuem para o aumento da decomposição de ácido úrico em amônia. Sendo

assim, em países localizados em regiões tropicais, a emissão de amônia em aviários ocorre de forma mais intensa do que em países localizados em regiões temperadas ou subpolares (Riddick, 2014).

O pH da cama aviária influencia a volatilização da amônia que é baixa em meio ácido e aumenta quando o meio é levemente alcalino (Oliveira, 2003). A concentração de amônia cresce com o aumento do pH ocorre, pois, a enzima uricase, responsável pela quebra do ácido úrico em amônia, tem a atividade máxima em pH 9 (Branco, 2017).

Os métodos de determinação de amônia usualmente empregados são luminescência, filtros ácidos, sensores eletroquímicos e medidores instantâneos de gases, porém estes métodos apresentam alto custo e necessidade de calibração (Branco, 2017).

Diante deste contexto, a determinação de amônia em cama aviária aplicando sensores de amônia baseados em compósitos de XGNP/PS utilizando um sistema de análise baseado em sinais de variação de resistência elétrica pode representar uma potencial oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Desenvolver materiais poliméricos sensores de gás amônia na forma de filmes à base de poliestireno e nanoplaquetas de grafeno e sistema eletrônico para detecção de sinais de variação de resistência elétrica dos materiais poliméricos sensores sintetizados para determinação de amônia em cama aviária.

3.2 ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar nanocompósitos XGNP/PS na forma de filmes para que possam ser usados na detecção de gás amônia;
- Avaliar o desempenho de diferentes filmes sensores produzidos, usando diferentes composições de nanoplaquetas de grafeno e poliestireno;
- Desenvolver um dispositivo eletrônico de detecção de gás amônia;
- Avaliar a influência de parâmetros físicos na medição de resistência elétrica realizada pelo dispositivo eletrônico de detecção de gás amônia;
- Avaliar o desempenho do sensor com base em precisão, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, desvio padrão relativo e faixa linear.
- Analisar amostras reais de cama aviária.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados são de alto grau analítico e suas especificações são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Reagentes, solventes e suas especificações.

Reagentes e solventes	Procedência	Teor (%)
Acetona	Anidrol	99,9
Álcool etílico absoluto	Neon	99,5
Álcool Isopropílico	Quimex	99,5
Ar sintético	White Martins	20,0 (O ₂) 80,0 (N ₂)
Clorofórmio estabilizado	Quimex	99,0
Hidróxido de amônio	Química Moderna	27,0
Nanoplaquetas de grafeno (XNPG) (Tamanho de Partícula: 5 µm, Área superficial.: 50-80 m ² /g)	Aldrich Chemistry	99,5
Poliestireno (PS) (Tipo GPPS, Produto N238E, d=1,05 g/cm ³)	Innova	99,5

Fonte: A autora (2022).

4.2 SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas foram preparadas empregando reagentes e solventes de alto grau analítico, água Milli Q (Millipore Inc., Bedford, MA) e vidrarias calibradas.

4.2.1 Solução estoque e soluções de trabalho

A solução estoque de hidróxido de amônio de 200 mg L⁻¹ foi preparada a partir da diluição do NH₄OH concentrada (27%, m/v, Química Moderna) em água Milli Q. As soluções de trabalho foram preparadas antes da utilização, a partir de diluições da solução estoque de hidróxido de amônio 200 mg L⁻¹, em água Milli Q. Foram preparadas soluções de trabalho com concentrações de amônia entre 1 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ para os testes preliminares. Para análise das amostras, foram preparadas soluções de trabalho com concentrações de amônia entre 5 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹.

4.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Os equipamentos e acessórios empregados na construção do dispositivo eletrônico proposto neste estudo são descritos na **Tabela 2**, bem como suas especificações e procedências. Todos os equipamentos e acessórios utilizados estão instalados no Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA) no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Tabela 2 – Equipamentos, acessórios e procedência.

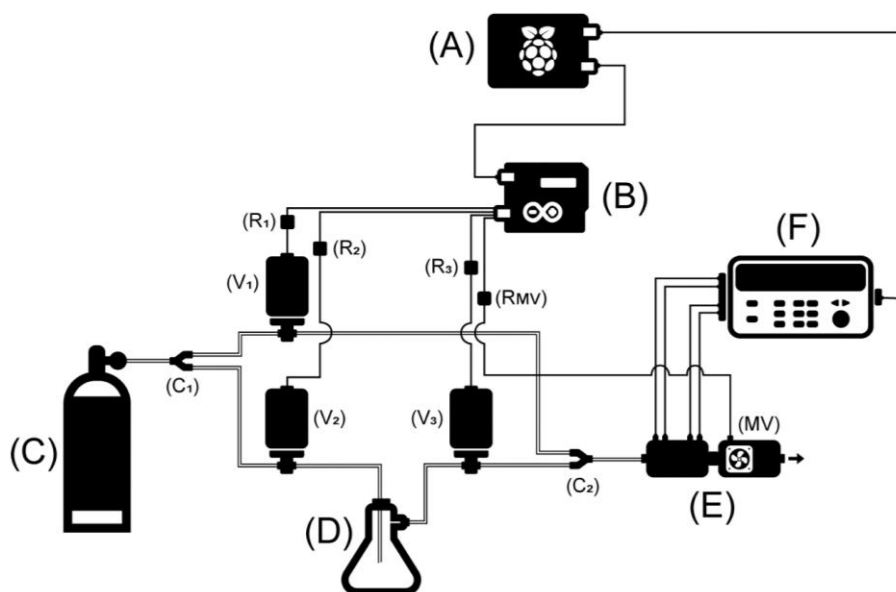
Equipamento	Especificações	Procedência
Arduino	Modelo Mega 2560, 4,0 cm x 2,1 cm.	Arduino
Fonte de alimentação	Modelo E3641A, escala dupla: 0-35 V/0.8 A e 0-60 V/0.5 A, 30 W.	Agilent
Fontes de alimentação regulável	Modelo HF 3003s, saída variável com tensão de 0 a 32 V CC e corrente de 0 a 3 A CC.	Hikari
Kit Raspberry Pi Start	Raspberry Pi 3 Modelo B + Anatel, Cartão de Memória Classe 10 16 GB Micro SD SanDisk, Fonte CC Chaveada 5 V 3 A Micro USB, Cabo HDMI v1.3 1,8m Multilaser, Case Raspberry Pi 3 Oficial.	Raspberry pi
Microventilador	Modelo VD4010MS, 12 V- 0,10 A, 40 MM	Adda
Monitor LCS	Modelo 917SW, 19 polegadas.	AOC
Relés	Modelo CP1CR-DC5V, 5 V- 10 A	Liming/CPNET
Unidade de aquisição e registro de dados.	Multímetro digital modelo 34970 A	Agilent
Válvulas de pistão	Modelo 6013, duas vias de efeito direto.	Burkert

Fonte: A autora (2022).

4.3.1 Descrição geral do dispositivo eletrônico proposto

A **Figura 6** mostra o arranjo do dispositivo eletrônico proposto. Neste dispositivo, foram utilizadas três válvulas de pistão de duas vias de efeito direto (Burkert) para direcionar o fluxo de gás. A alimentação destas válvulas foi realizada através de fonte de tensão regulável modelo HF 3003s (Hikari) com a saída com tensão de 20 V CC e corrente de 0,60 A CC. Nas linhas de fluxo foram utilizados tubos de silicone com diâmetro de 0,5 cm.

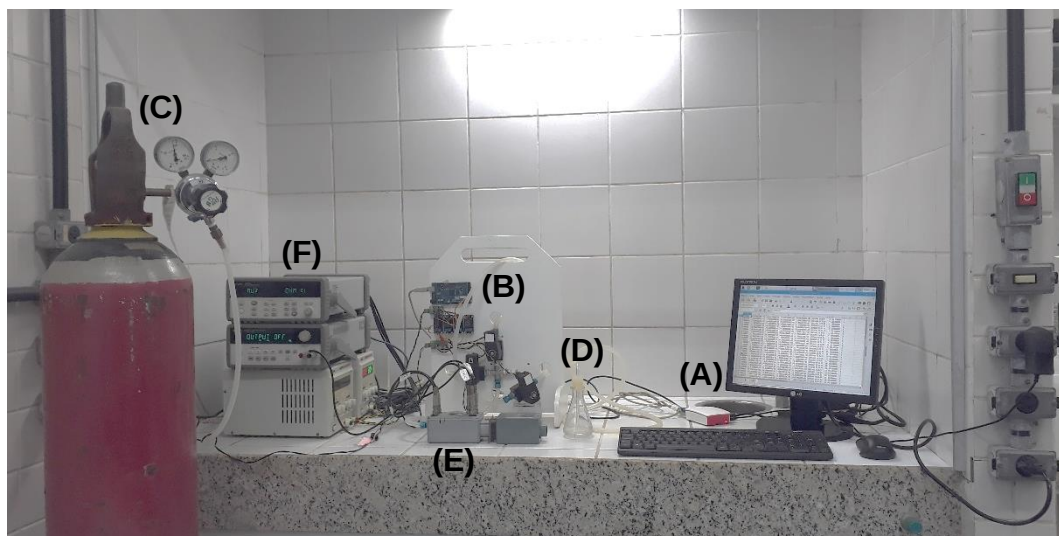
Figura 6 - Diagrama do dispositivo eletrônico proposto. (A) = Minicomputador, (B) = Arduíno Mega 2560, (C) = Cilindro de gás de arraste, (D) = Amostra, (E) = Cella de análise, (F) = Unidade de aquisição e registro de dados, (MV) = Microventilador, V_1 , V_2 , V_3 = Válvulas, R_1 , R_2 , R_3 , R_{MV} = Relés, C_1 e C_2 = Confluências.



Fonte: A autora (2022).

O gás de arraste utilizado foi o ar sintético (White Martins), a propulsão do gás ocorreu devido o fluxo espontâneo de saída do ar comprimido presente no cilindro com o auxílio de uma válvula de controle de vazão. A exaustão da câmara de análise foi realizada através de um microventilador modelo VD 4010 MS (Adda) alimentado por uma fonte de tensão regulável modelo HF 3003s (Hikari) com a saída com tensão de 5 V CC e corrente de 0,10 A CC. Quatro relés 5 V-10 A modelo CP1CR-DC5V (Liming/CPNET) foram associados ao microventilador e as válvulas para desempenhar a função de interruptor eletromecânico. A **Figura 7** apresenta uma fotografia do dispositivo proposto.

Figura 7 - Fotografia do dispositivo eletrônico proposto. (A) = Minicomputador, (B) = Arduíno Mega 2560, (C) = Cilindro de gás de arraste, (D) = Amostra, (E) = Cella de análise, (F) = Unidade de aquisição e registro de dados,

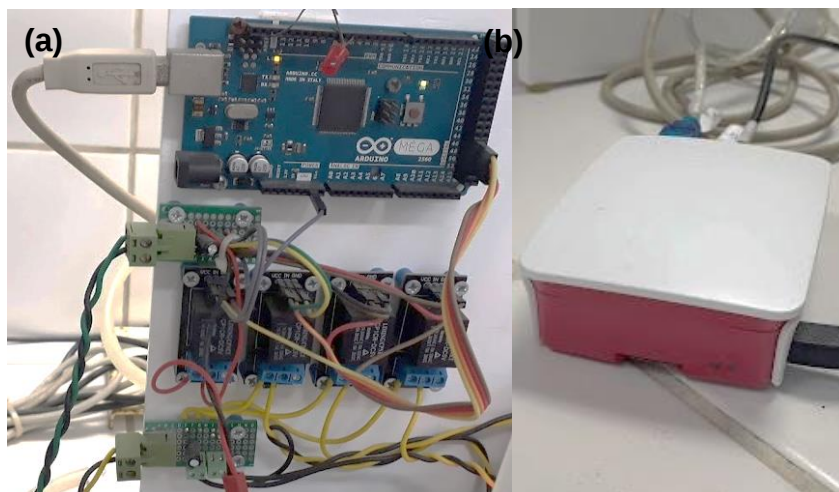


Fonte: A autora (2022).

4.3.2 Sistema de controle e aquisição de dados

O controle dos componentes eletrônicos do dispositivo proposto e a aquisição de dados foram realizados por um arduíno Mega 2560 (Arduíno®) **Figura 8(a)**, comandado por um minicomputador (Raspeberry pi®) (**Figura 8(b)**) através do programa desenvolvido no software Phytion 3.5.3 Shell (Phytion®).

Figura 8 - Sistema de aquisição e controle de dados. (a) Arduíno Mega 2560 (b) Raspberry Pi 3



Fonte: A autora (2022).

A aquisição dos dados da variação da resistência elétrica do nanocompósito XGNP/PS foi feita por um multímetro digital 34970A (Agilent®) e o processamento dos dados foi realizado por minicomputador (Raspeberry pi®).

A sequência de acionamento das válvulas de pistão (V_1 , V_2 , V_3) e do microventilador (MV) é descrita detalhadamente na **Tabela 3**, onde o acionamento do componente é representado pelo código 1 e o código 0 indica que o componente permaneceu desligado na etapa em questão.

Tabela 3 - Acionamento das válvulas e do microventilador.

Etapa	V_1	V_2	V_3	MV
Estabilização	1	0	0	1
Exposição	0	1	1	0
Exaustão	1	0	0	1

Fonte: A autora (2022).

A análise é iniciada com a etapa de estabilização temperatura e somente a válvula 1 é acionada, direcionando o fluxo de ar para dentro da cela de análise. Nesta etapa inicial, apenas ar sintético flui pelo percurso analítico. Em seguida, as válvulas 2 e 3 são acionadas, direcionando o fluxo de ar sintético inicialmente para dentro do recipiente contendo o gás de teste e posteriormente para a cela de análise. A etapa de exaustão é iniciada posteriormente, quando a válvula 1 volta a ser acionada, direcionando novamente o ar sintético para a cela de análise, momento em que o microventilador é acionado para promover a exaustão do ar presente na cela.

O tempo total de análise pode variar entre 20 e 35 minutos, dependendo da duração e do número de repetições das etapas de exposição e exaustão.

4.3.3 Cela de análise

A cela de análise proposta foi construída a partir da adaptação de duas caixas de luz predial, uma tampa de tomada redonda e uma tampa cega da linha Condulete Top (Tigre®), fabricadas em PVC e em liga metálica. As dimensões das peças utilizadas e suas representações são apresentadas no **Quadro 4**, conforme descrito na ficha técnica dos produtos.

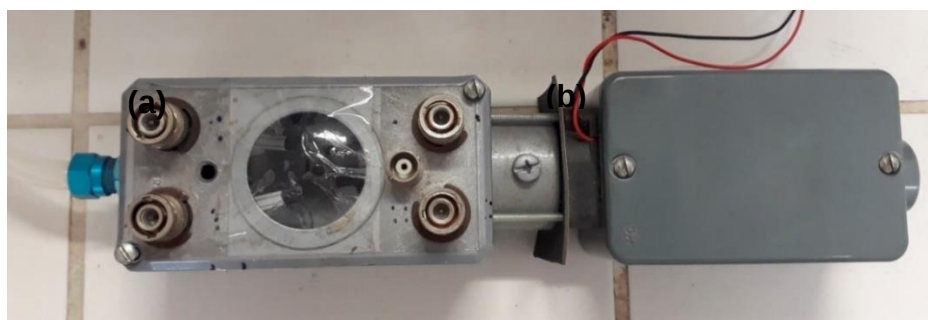
Quadro 4 - Descrição dos componentes da cela de análise.

Peça	Dimensões	
Adaptador	Altura: 20,0 mm Diâmetro externo: 41,1 mm Diâmetro interno: 31,0 mm	
Caixa de luz predial	Diâmetro entrada: 37,0 mm Altura: 94,5 mm Largura: 61,0 mm Comprimento: 51,0 mm	
Porta cega	Altura: 94,5 mm Largura: 61,0 mm	
Porta de tomada redonda	Altura: 94,5 mm Diâmetro entrada: 35,3 mm Largura: 61,0 mm	

Fonte: A autora (2022).

A **Figura 9** apresenta a cela de análise. A primeira câmara componente da cela de análise tem volume interno de 294 cm^3 (**Figura 9(a)**), denominada câmara de detecção, destina-se à acomodação dos substratos com os compósitos XGNP/PS. Enquanto a segunda câmara (**Figura 9(b)**), denominada câmara de exaustão, destina-se a exaurir a câmara de detecção, através de um microventilador.

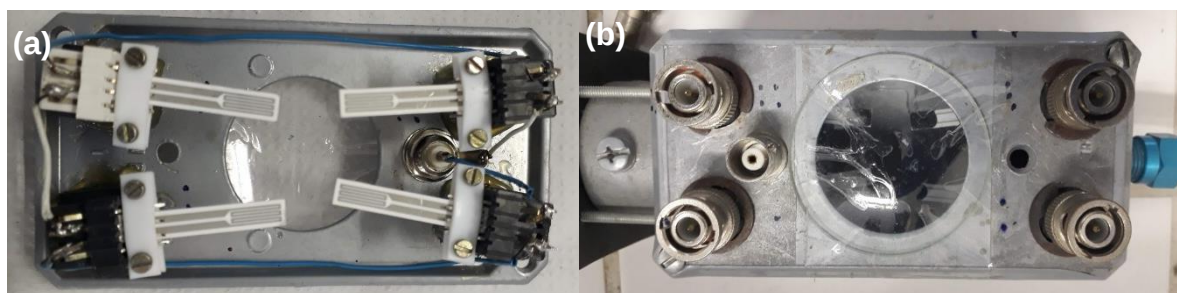
Figura 9 - Cela de análise. (a) Câmara de detecção (b) Câmara de exaustão.



Fonte: A autora (2022).

Dentro da câmara de detecção foi construída uma estrutura eletrônica para encaixe de até quatro substratos de alumina conectados a eletrodos, responsáveis por monitorar a resistência elétrica dos compósitos XGNP/PS depositados nos substratos, conforme apresentado na **Figura 10(a)**. Na abertura da tampa de tomada redonda foi fixado um vidro de relógio para evitar vazamentos de gás e permitir a observação do interior da cela, conforme apresentado na **Figura 10(b)**.

Figura 10 - Câmara de detecção do sensor de gás. (a) Interior, mostrando os quatro substratos de alumina; (b) Exterior, com o vidro de relógio vedando a abertura da câmara e as quatro conexões com os substratos.

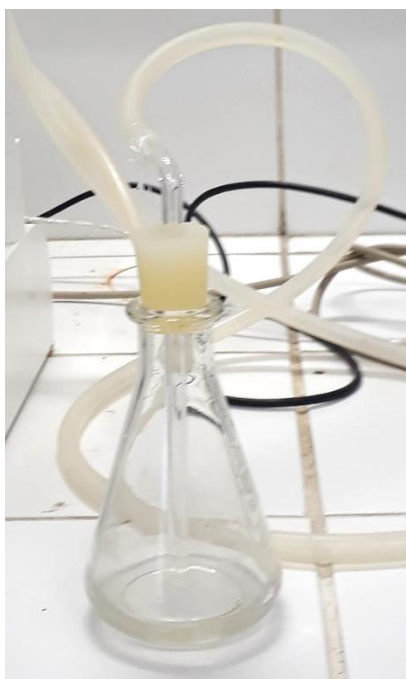


Fonte: A autora (2022).

4.3.4 Compartimento da amostra

O compartimento da amostra proposto consiste em um kitassato de 250 mL adaptado na boca com um septo de silicone e um cilindro de vidro longo. No braço lateral do kitassato foi conectado um tubo de silicone, como mostrado na **Figura 11**.

Figura 11 – Compartimento da amostra.



Fonte: A autora (2022).

As adaptações foram necessárias para usar a boca e o braço lateral do kitassato como entrada e saída do ar sintético, respectivamente. A solução da amostra, preparada conforme descrito na sessão 4.7, fica contida dentro do kitassato e é borbulhada por ar sintético nas repetições da etapa de exposição.

4.3.5 Substratos

Os substratos empregados neste dispositivo são de óxido de alumínio contendo eletrodos de platina interdigitados. As dimensões dos substratos são 2,5 cm x 0,5 cm. O lado esquerdo da face superior do eletrodo de platina funciona como suporte para a deposição do filme sensor, conforme apresentado na **Figura 12(a)**, enquanto a parte inferior atua como microforno, responsável pelo aquecimento do sensor (**Figura 12(b)**).

Figura 12 - Substrato de óxido de alumínio com eletrodos de platina interdigitados.

(a) Face superior, onde o filme é depositado; (b) Face inferior, com a função de microforno.



Fonte: A autora (2022).

Para a limpeza dos substratos antes da deposição dos filmes sensores foi realizada a lavagem com água destilada, em triplicata, seguida de três etapas de lavagem com acetona e com álcool isopropílico, para garantir a remoção eficiente de impurezas, como poeira e gordura.

4.4 SÍNTESE E DEPOSIÇÃO DOS COMPÓSITOS XGNP/PS NOS SUBSTRATOS

Os materiais sensores foram preparados a partir da dissolução de 0,1 g de poliestireno em 5,0 mL de clorofórmio, sob agitação durante 30 minutos. Posteriormente, uma quantidade pré-estabelecida de nanoplaquetas de grafeno foi adicionada à esta mistura e permaneceu sob agitação durante 180 minutos para a evaporação do solvente e obtenção de um material viscoso e coloração preta. Foram depositados na superfície dos substratos limpos e secos, 50 μ L dos materiais preparados, em seguida, o material ficou em repouso por 48 horas.

A quantidade de nanoplaquetas de grafeno adicionada dependeu da porcentagem de massa desejada deste componente em relação a massa do polímero utilizado no filme sensor. Como será mencionado mais adiante, foram preparados filmes com concentrações de nanoplaquetas de grafeno de 2,5%; 5,0%; 7,5%, 10,0% e 15,0% (m/m).

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO XGNP/PS

A elucidação das estruturas dos compostos estudados foi realizada utilizando um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (IR Tracer-100 Shimadzu; resolução de $0,25\text{ cm}^{-1}$; 20 espectros/segundo) instalado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas/DQ/UFPE. Para o pastilhamento foi utilizado como meio dispersante brometo de potássio de qualidade espectroscópica na proporção de 100:1. O compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) foi triturado com o dispersante em um almofariz de ágata e em seguida prensado a 80 kgf.cm^{-2} , durante 4 minutos e imediatamente analisada. A faixa espectral de 4000 até 400 cm^{-1} .

A análise dos modos vibracionais foi realizada com o auxílio de um espectrômetro Raman (iHR320 espectrômetro, Horiba, modelo Witec Alpha 300, com laser Nd:YAG, comprimento de onda de 671 nm e potência mantida abaixo de 10 mW) instalado no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador térmico simultâneo (Perkin Elmer STA 6000 TE) instalado no Laboratório de Terras Raras/DQF/UFPE. Para análise de uma amostra do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), a faixa de temperatura empregada foi de 25 °C até 700 °C , taxa de aquecimento 10 °C/min , atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 50 mL/min .

Para a caracterização microestrutural foi empregado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Mira3/Tescan) instalado no Laboratório de Terras Raras/DQF/UFPE. As amostras foram previamente recobertas por um filme de ouro, sob corrente de 5 a 7 A , por 2 minutos, empregando um metalizador 2050-4/Caron® instalado no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Coloides/DQF/UFPE, resultando em camada de ouro de 20 nm . Imediatamente após a metalização, as amostras de compósito XGNP/PS 7,5%, (m/m) foram analisadas no MEV, sob pressão de gás inerte (N_2) de 120 Pa , corrente de emissão de elétrons de $136\text{ }\mu\text{A}$ e vácuo de $4,0.10^{-8}\text{ Pa}$.

4.6 AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR

4.6.1 Teste de sensibilidade

Para avaliar o comportamento dos compósitos XGNP/PS como sensores, foram realizados testes iniciais com álcool etílico absoluto e hidróxido de amônio. Foram realizados testes com e sem aquecimento, com 3 etapas de 300 s cada: etapa de estabilização, etapa de exposição ao gás de teste e etapa de exaustão.

A avaliação da sensibilidade foi baseada na magnitude de variação do sinal de resistência elétrica do filme após etapas de exposição aos gases de teste e exaustão com ar sintético.

Após esta fase preliminar de testes, foram construídas curvas analíticas para avaliar, previamente, a sensibilidade do filme sensor frente às variações de concentração do analito, em duas faixas de concentração de hidróxido de amônio: de 2700 a 16200 mg L⁻¹ e de 1 a 50 mg L⁻¹.

4.6.2 Teste de proporção dos compósitos XGNP/PS

Os compósitos XGNP/PS foram preparados com diferentes proporções de nanoplaquetas de grafeno (NPG): 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% e 15,0% (m/m) e foram submetidos ao teste de sensibilidade. As composições dos filmes foram avaliadas tendo como base o logaritmo negativo da amplitude do sinal de resistência ($-\log R$) obtido para uma solução de hidróxido de amônio concentrada (27%, m/v).

4.6.3 Fatores físicos de análise e planejamento fatorial

A influência dos fatores físicos na amplitude do sinal de resistência elétrica do compósito XGNP/PS foi avaliada com o auxílio de um planejamento fatorial ²⁴, com cinco repetições do ponto central usando Statistica versão 12.5. Os fatores estudados foram tensão elétrica (A), tempo de exposição (B), tempo de exaustão (C) e volume da amostra (D). Utilizou-se uma solução de amônia 100 mg L⁻¹, tempo de estabilização de 300 segundos e os compósitos XGNP/PS de 7,5%, 10,0% e 15,0% (m/m).

O parâmetro de resposta do planejamento fatorial foi a variação do sinal de resistência do sensor, influenciada por cada fator isoladamente e pela interação entres estes. Após o planejamento fatorial, foram realizadas leituras de resistência utilizando as melhores condições estabelecidas nesta avaliação.

A **Tabela 4** apresenta os fatores físicos codificados e os seus valores reais, além de detalhar os 21 ensaios previstos por esta metodologia.

Tabela 4 - Configuração do Planejamento Fatorial 2^4 com 5 pontos centrais.

Parâmetros								
					(-)	(0)	(+)	
A: tensão elétrica (V)					0	2	4	
B: tempo de exposição/medida (s)					100	150	200	
C: tempo de exaustão/limpeza (s)					200	300	400	
D: volume de amostra (mL)					10	20	30	
Valores codificados					Valores reais			
Ensaio	A	B	C	D	Tensão elétrica (V)	t _{exposição} (s)	t _{exaustão} (s)	Volume (mL)
1	-1	-1	-1	-1	0	100	200	10
2	+1	-1	-1	-1	4	100	200	10
3	-1	+1	-1	-1	0	200	200	10
4	+1	+1	-1	-1	4	200	200	10
5	-1	-1	+1	-1	0	100	400	10
6	+1	-1	+1	-1	4	100	400	10
7	-1	+1	+1	-1	0	200	400	10
8	+1	+1	+1	-1	4	200	400	10
9	-1	-1	-1	+1	0	100	200	30
10	+1	-1	-1	+1	4	100	200	30
11	-1	+1	-1	+1	0	200	200	30
12	+1	+1	-1	+1	4	200	200	30
13	-1	-1	+1	+1	0	100	400	30
14	+1	-1	+1	+1	4	100	400	30
15	-1	+1	+1	+1	0	200	400	30
16	+1	+1	+1	+1	4	200	400	30
17	0	0	0	0	2	150	300	20
18	0	0	0	0	2	150	300	20
19	0	0	0	0	2	150	300	20
20	0	0	0	0	2	150	300	20
21	0	0	0	0	2	150	300	20

Fonte: A autora (2022).

4.6.4 Figuras de mérito

A avaliação do dispositivo, empregando as melhores condições estabelecidas com auxílio do planejamento fatorial, foi realizada a partir de curvas analíticas com soluções de referência de hidróxido de amônio com concentrações entre 10,0 e 50,0 mg L⁻¹. Estas curvas analíticas forneceram equações de reta e coeficientes de correlação. Outras figuras de mérito determinadas foram limite de detecção, limite de quantificação e desvio padrão relativo

O limite de detecção (LD) indica a concentração mínima do analito que pode ser distinguida com confiança razoável, este parâmetro foi calculado a partir da Equação 2 (Skoog, 2009).

$$LD = \frac{3,3 \times dpA}{B} \text{ (Equação 2)}$$

Onde temos dpA = desvio padrão do branco e B = coeficiente angular

O limite de quantificação (LQ) indica a mínima concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão. O limite de quantificação foi obtido a partir da Equação 3 (Skoog, 2009).

$$LQ = \frac{10 \times dpA}{B} \text{ (Equação 3)}$$

Onde temos dpA = desvio padrão do branco e B = coeficiente angular

A partir do desvio padrão relativo (DPR) foi avaliada a precisão do filme sensor, calculada a partir da Equação 4, utilizando a média de 3 determinações consecutivas da solução de referência de 25 mg L⁻¹ de amônia (Skoog, 2009).

$$DPR = \frac{dp \times 100}{R} \text{ (Equação 4)}$$

Onde temos dp = desvio padrão e R = valor médio de resistência

4.7 APLICAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR

4.7.1 Preparo da amostra: cama aviária e determinação de amônia em amostra real

A amostra de cama aviária foi coletada no Instituto Federal da Paraíba, campus Souza. O material da cama aviária foi coletado em frasco esterilizado hermético e transportado em temperatura ambiente até o laboratório, onde foi mantido sob refrigeração.

O preparo da amostra foi adaptado da metodologia descrita por Mowrer (2016). Em um béquer de 250 mL foram pesados 50,0440 g de cama aviária, enquanto em outro béquer de 100 mL foi adicionado 30 mL de ácido sulfúrico 4 g L⁻¹, para capturar a amônia liberada pela cama aviária. Para capturar o dióxido de oxigênio e manter as condições aeróbicas, foram colocados 30 mL de hidróxido de sódio 4 g L⁻¹ em um béquer de 100 mL. A fim de garantir que não haveria desidratação da amostra, foram colocados 15 mL de água destilada em um béquer de 100 mL.

Todos os recipientes foram armazenados em um pote plástico de 2 L com tampa, que foi mantido a 30 °C durante duas semanas. Para promover a reoxigenação da amostra e garantir a manutenção das condições aeróbicas, a tampa do pote plástico contendo os recipientes foi removida diariamente na primeira semana e em dias alternados na segunda semana. O período que o pote plástico permaneceu aberto foi de aproximadamente 1 minuto por etapa de reoxigenação.

Para determinação da concentração de amônia na amostra, 10 mL da solução de ácido sulfúrico utilizada como armadilha para amônia liberada pela cama aviária foi analisada em triplicata, utilizando o sistema de análise proposto baseado em sinais de variação de resistência elétrica do nanocompósito XGNP/PS 10,0% (m/m).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito XGNP/PS sintetizado neste trabalho é o elemento chave do sistema sensor proposto. O composto atua como um elemento indicador que muda sua resistência elétrica quando em presença do gás amônia. A variação desta propriedade elétrica é medida e os dados processados pelo sistema do sensor são interpretados como uma resposta analítica.

Quando o compósito XGNP/PS é exposto ao gás amônia, os elétrons da água adsorvida na superfície do material híbrido são retirados e ocorre a desprotonação do compósito XGNP/PS, causando a redução do número de portadores de carga disponíveis. A combinação desses dois processos causa o aumento da resistência elétrica do nanocompósito (Tabr, 2019).

Com a retirada do analito e a exposição do material híbrido ao ar, os íons amônio se decompõem em moléculas de amônia gasosa, restaurando o nível de dopagem original do nanocompósito e diminuindo a resistência elétrica (Kwak, 2019).

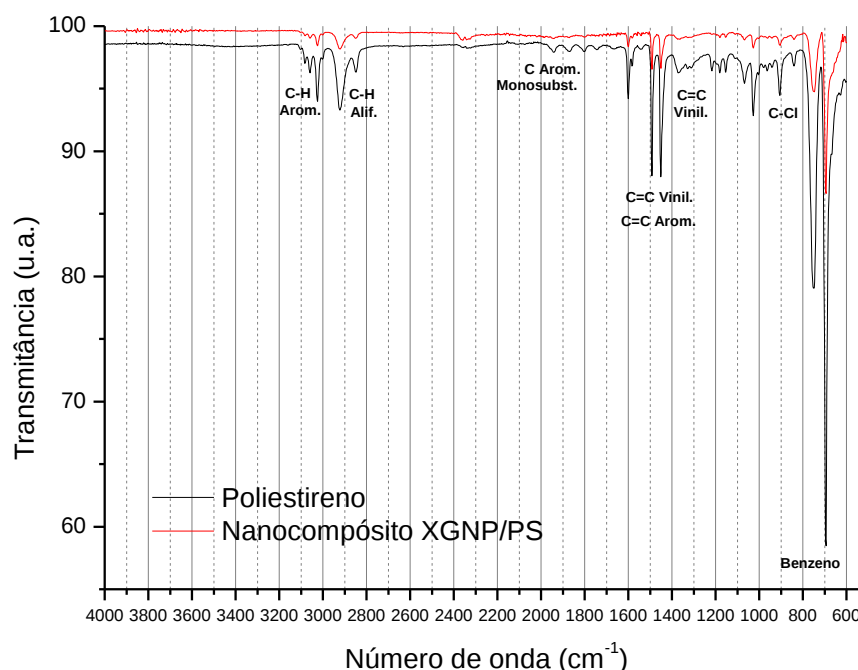
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO XGNP/PS

5.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho do poliestireno (PS), **Figura 13** (em preto), mostrou picos entre 3100 e 3000 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos C-H sp^2 dos carbonos aromáticos do poliestireno, enquanto os picos entre 3000 e 2800 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C-H sp^2 dos carbonos alifáticos do poliestireno. São observados suaves picos entre 2000 e 1700 cm^{-1} atribuídos aos carbonos monossubstituídos nos anéis aromáticos do poliestireno (Elyseu, 2017).

Em 1600 cm^{-1} há um pico atribuído às flexões e deformações axiais das ligações duplas dos carbonos vinílicos, assim como os picos que aparecem entre 1100 e 1000 cm^{-1} e entre 1400 e 1300 cm^{-1} . Os picos observados entre 1500 e 1400 cm^{-1} são atribuídos às ligações C=C do anel aromático, assim como os picos intensos que aparecem entre 800 e 600 cm^{-1} também atribuídos aos anéis aromáticos monossubstituídos localizados fora do plano. O pico presente em 900 cm^{-1} está atribuído ao estiramento C-Cl referente a traços do solvente clorofórmio utilizado na preparação do filme de poliestireno (Elyseu, 2017).

Figura 13 - Espectro de infravermelho do poliestireno e do compósito XGNP/PS.



Fonte: A autora (2022).

No caso do espectro de infravermelho do compósito XGNP/PS 10,0% (m/m), **Figura 13** (em vermelho) apresentou-se a suavização da intensidade de transmitância de vários picos característicos do poliestireno.

A mudança drástica da intensidade de transmitância dos picos atribuídos aos anéis aromáticos monosubstituídos, localizados entre 800 e 600 cm^{-1} e entre 1 500 e 1 400 cm^{-1} , bem como o desaparecimento dos picos localizados entre 2 000 e 1 700 cm^{-1} indicam que a estrutura eletrônica dos anéis de benzeno presentes no poliestireno mudou. Muito provavelmente, esta mudança ocorre devido a interação entre as nanoplaquetas de grafeno e as cadeias de poliestireno (Yin, 2013).

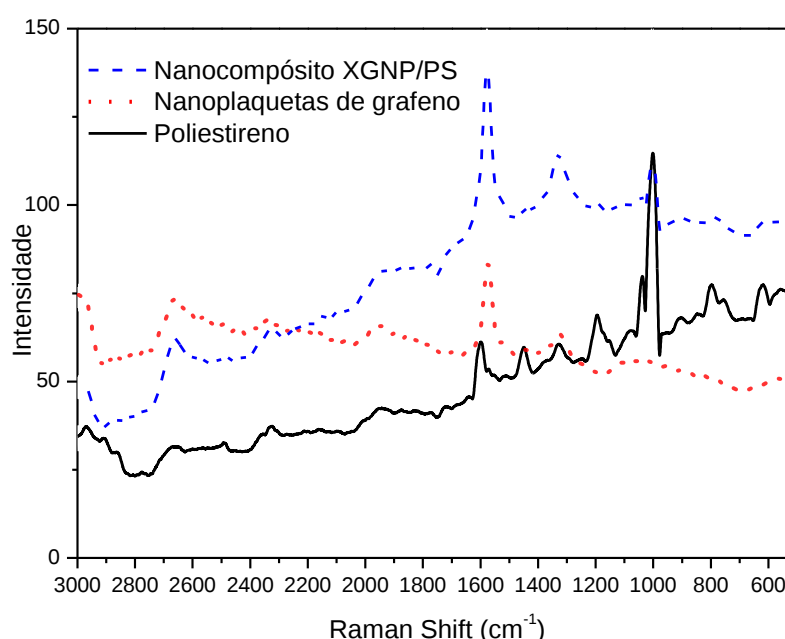
Da mesma forma, observa-se que os picos presentes entre 3100 e 2800 cm^{-1} atribuídos aos C-H sp^2 alifáticos e aromáticos do poliestireno são suavizados, o que também pode indicar a interação entre os componentes do compósito (Yin, 2013).

Devido as conjugações das ligações π dos anéis aromáticos do poliestireno apresentarem interação com as nanoplaquetas de grafeno, é muito provável que ocorra um empilhamento dos orbitais $\pi - \pi$. Durante a preparação do compósito XGNP/PS, o oligômero de poliestireno tem a tendência a adsorver na superfície de nanoplaquetas de grafeno devido à enorme área de superfície das nanoplaquetas (Yin, 2013).

5.1.2 Espectroscopia Raman

A caracterização estrutural do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), do poliestireno e das nanoplaquetas de grafeno foi realizada através da espectroscopia Raman e é apresentada na **Figura 14**.

Figura 14 - Espectro Raman do poliestireno, nanoplaquetas de grafeno e do compósito XGNP/PS



Fonte: A autora (2022).

Dentre as bandas presentes no espectro Raman do poliestireno, as bandas na região de 1600 cm^{-1} são referentes às vibrações dos estiramentos das ligações duplas do anel aromático. Em aproximadamente 1000 cm^{-1} , há uma banda referente às vibrações de expansão e contração do anel aromático. Na região próxima a 800 cm^{-1} , há bandas referentes às vibrações de ligações carbono-carbono da cadeia polimérica (ASTM E1840, 2007).

No espectro Raman das nanoplaquetas de grafeno observa-se a presença dos picos correspondentes à banda D em 1358 cm^{-1} , banda G em 1585 cm^{-1} e banda G' em 2703 cm^{-1} (Zhu, 2021).

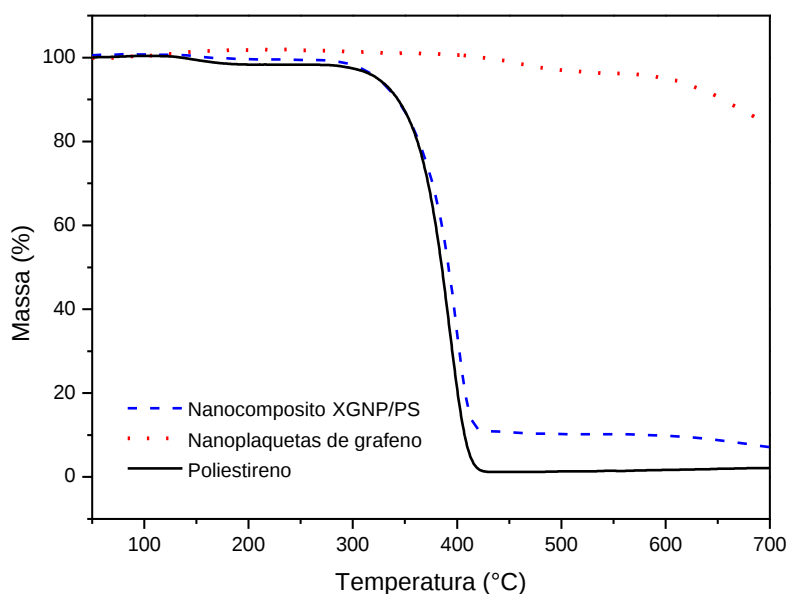
No espectro Raman do compósito XGNP/PS há a presença de bandas características de nanoplaquetas de grafeno e poliestireno. São apresentadas bandas que são sinais de alongamento, expansão e contração das ligações carbono-carbono do anel aromático, bem como as bandas referentes às vibrações das ligações carbono-carbono na cadeia polimérica da matriz de poliestireno. A presença das bandas D, G e G', características das nanoplaquetas de grafeno, também são observadas no espectro Raman do compósito nanopolimérico.

Quando comparado ao espectro das nanoplaquetas de grafeno, observa-se um aumento na banda D do compósito XGNP/PS. Como não há diminuição das bandas D e G no espectro compósito XGNP/PS não é possível afirmar que houve aumento no número de camadas de grafeno (Zhu, 2021).

5.1.3 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG do poliestireno, das nanoplaquetas de grafeno e do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) sob atmosfera inerte são apresentadas na **Figura 15**.

Figura 15 - Curva termogravimétrica do poliestireno, de nanoplaquetas de grafeno e do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) sob atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

Nas curvas de TG do poliestireno (PS) e do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), uma discreta perda de massa é observada perto de 100 °C, referente à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície destes materiais (Moraes, 2014).

Entre 300 °C e 420 °C foi observada a decomposição do poliestireno e do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), mas a perda de massa foi maior para o polímero do que para o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).

A **Tabela 5** apresenta o detalhamento dos dados correspondentes ao comportamento de decomposição térmica de 5%, 10% e 50% ($T^{-5\%}$, $T^{-10\%}$, $T^{-50\%}$) da massa dos materiais.

Tabela 5 - Dados de TG do poliestireno (PS) e do compósito XGNP/PS.

Amostra	$T^{-5\%}$ (°C)	$T^{-10\%}$ (°C)	$T^{-50\%}$ (°C)	Massa residual (%)
PS	323,3	342,7	385,0	1,5515
XGNP/PS	323,8	343,1	392,6	7,0799

Fonte: A autora (2022).

Na curva TG do compósito XGNP/PS observa-se um processo de decomposição térmica inicial ($T^{-5\%}$ e $T^{-10\%}$) semelhante ao observado na curva TG do poliestireno. Esse comportamento pode ser atribuído à decomposição das cadeias macromoleculares do poliestireno.

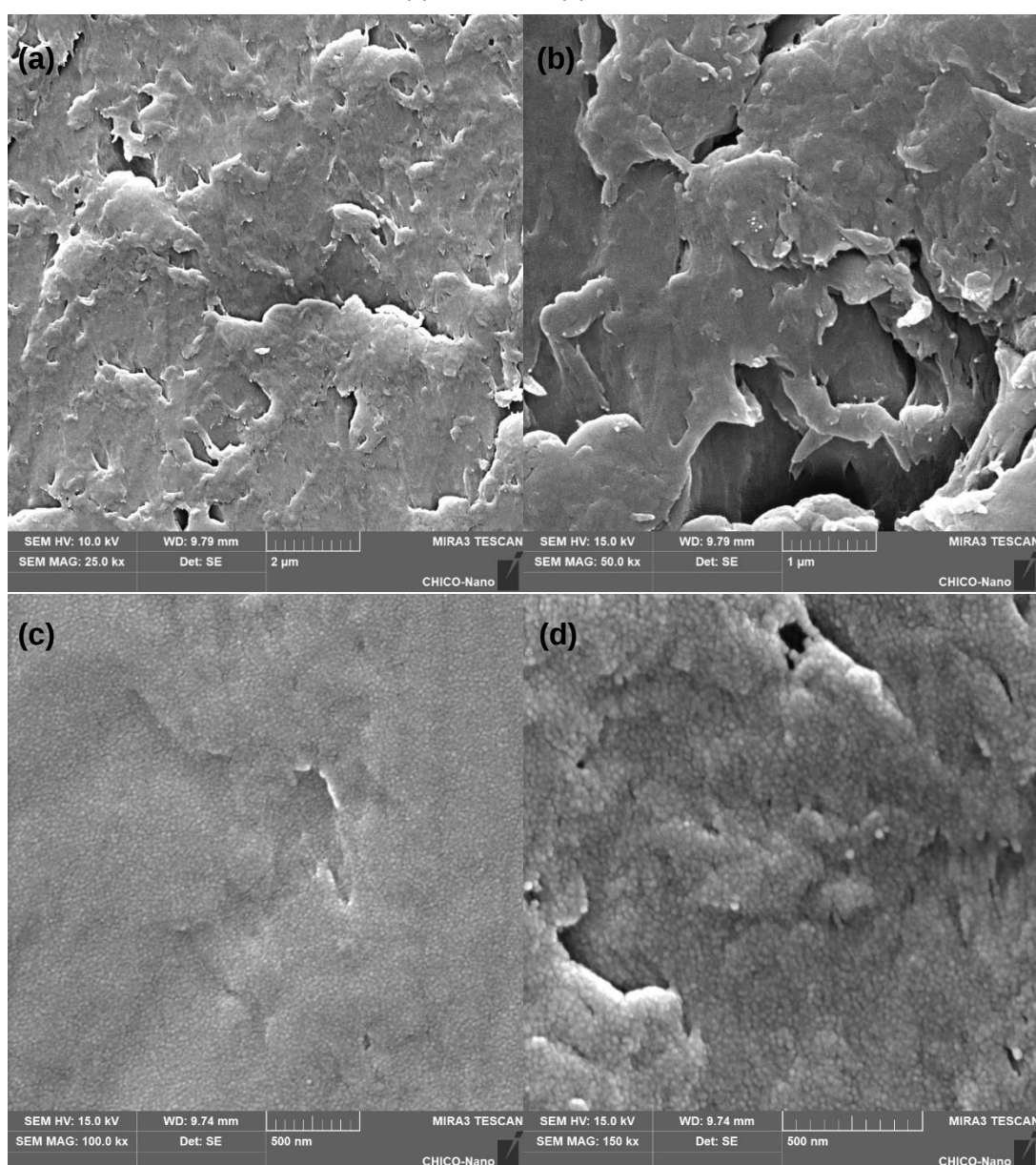
As nanoplaquetas de grafeno têm maior estabilidade térmica em comparação com o poliestireno e o compósito XGNP/PS. O compósito XGNP/PS apresenta uma estabilidade térmica ligeiramente maior do que a estabilidade térmica do poliestireno. Este aumento de 7,6 °C na $T^{-50\%}$ possivelmente ocorre devido ao efeito de barreira física resultante da incorporação de nanoplaquetas de grafeno na matriz polimérica. De forma que as interações interfaciais entre componentes do compósito retardam a difusão de calor e dos produtos de degradação da matriz polimérica (Botan, 2015; Zhou, 2013)

A porcentagem de massa residual do compósito XGNP/PS é de aproximadamente 7,08%, quantidade muito próxima da porcentagem de nanoplaquetas de grafeno inicial adicionada a matriz polimérica para preparação do compósito XGNP/PS (7,5% m/m).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação morfológica da superfície do poliestireno mostrou numerosas partículas arredondadas, de tamanhos semelhantes, formando uma fase rugosa, contínua e densa com várias camadas e aglomerações, conforme apresentado na **Figura 16**.

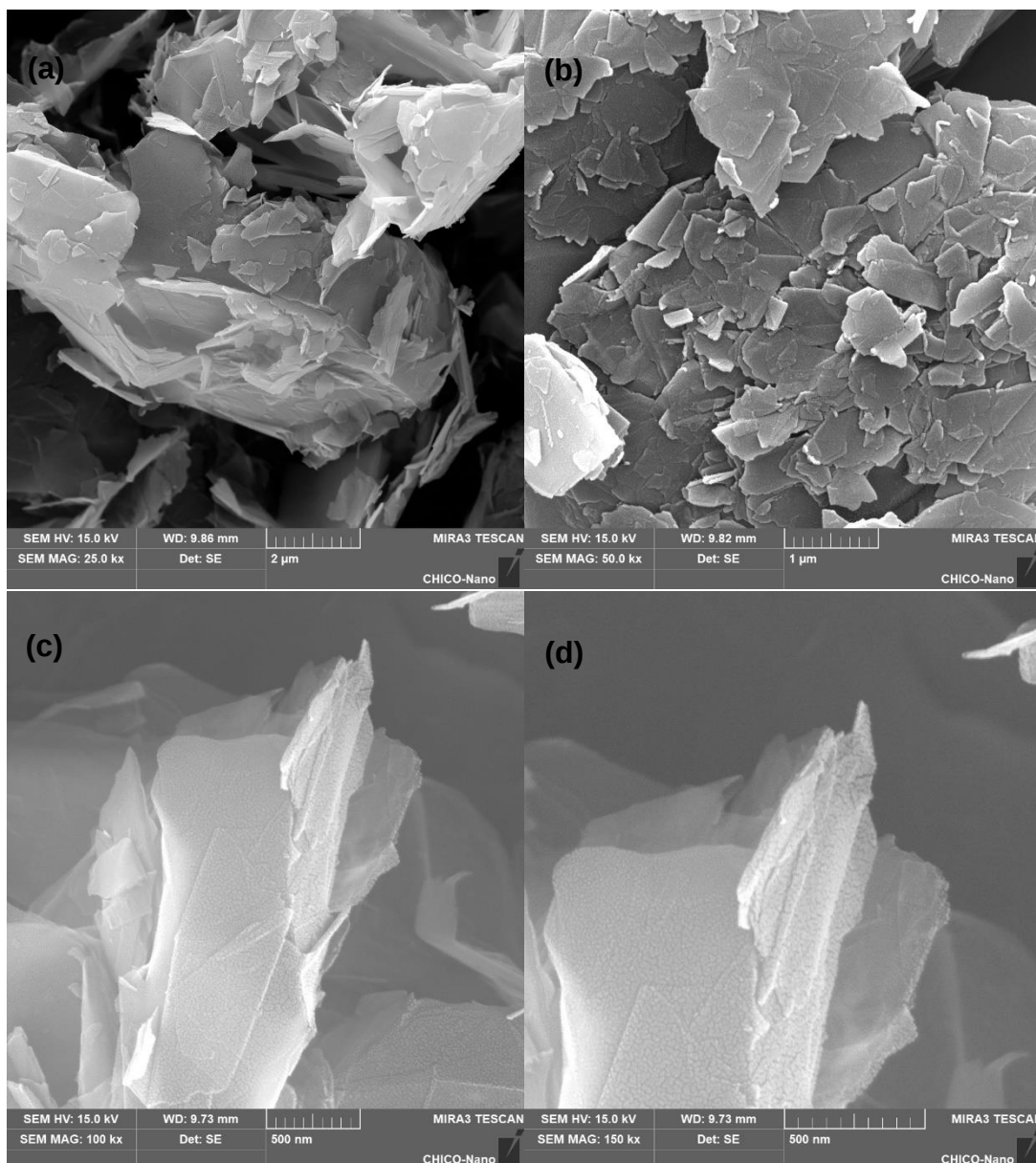
Figura 16 - Micrografias de MEV do filme de poliestireno. Aumentos de (a) 25 000 x (b) 50 000 x (c) 100 000 x (d) 150 000 x.



Fonte: A autora (2022).

As micrografias de MEV das nanoplaquetas de grafeno mostraram uma superfície formada por estruturas lamelares esparsamente aglomeradas. Partículas de diferentes tamanhos, formando uma fase com muitos espaços vazios, conforme apresentado na **Figura 17**.

Figura 17 - Micrografias de MEV das nanoplaquetas de grafeno. Aumentos de (a) 25 000 x (b) 50 000 x (c) 100 000 x (d) 150 000 x.



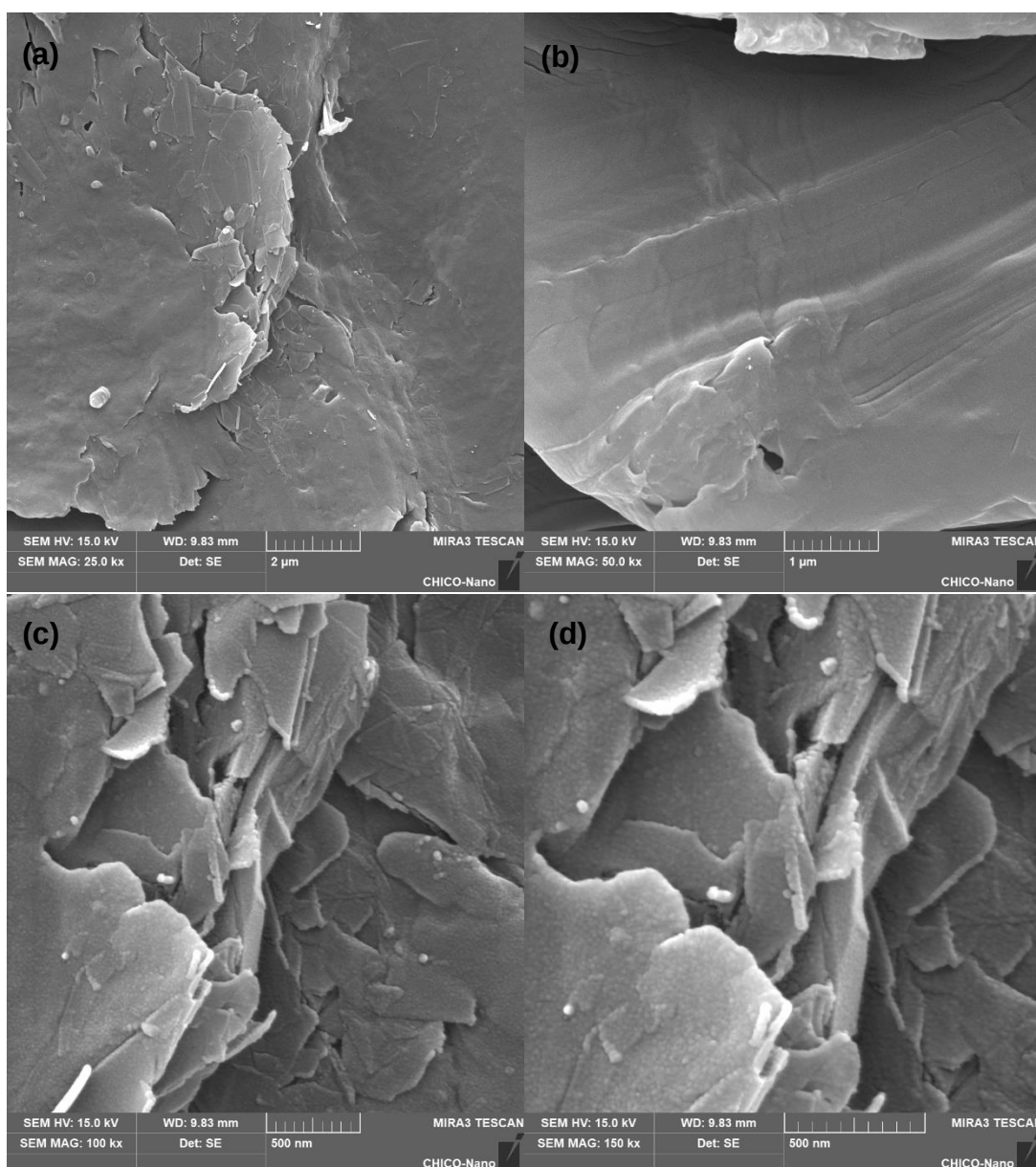
Fonte: A autora (2022).

A caracterização por MEV do compósito XGNP/OS 7,5% (m/m) indica que pode ter ocorrido o possível revestimento das nanoplaquetas de grafeno por partículas de poliestireno, pois a textura da superfície observada no compósito XGNP/PS assemelha-se à superfície observada no poliestireno.

A superfície das lamelas visualizadas no compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) apresenta um aspecto rugoso muito irregular com fissuras espalhadas pela superfície do compósito XGNP/PS, conforme apresentado na **Figura 18**.

Figura 18 - Micrografias de MEV do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).

Aumentos de (a) 25 000 x (b) 50 000 x (c) 100 000 x (d) 150 000 x.

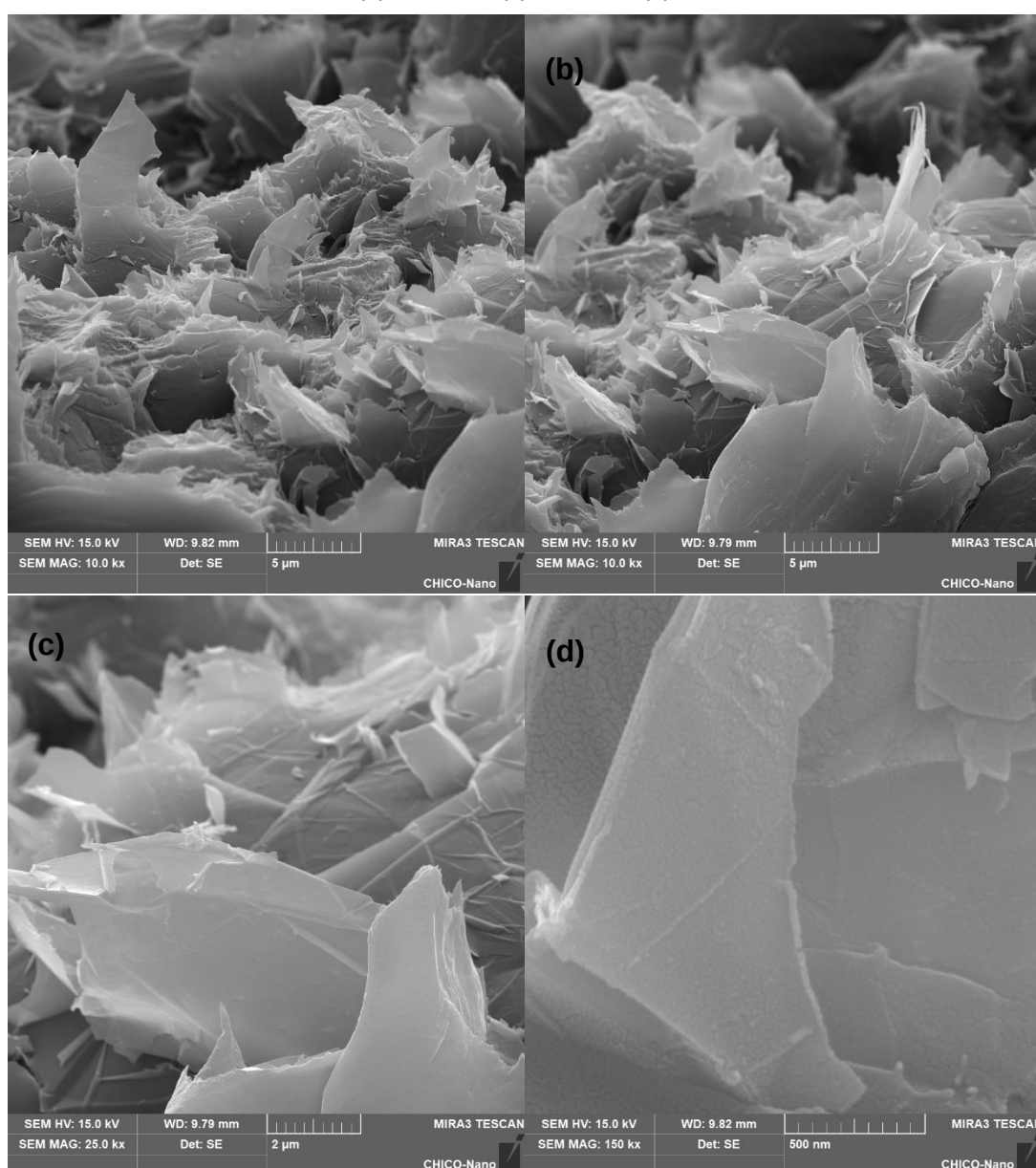


Fonte: A autora (2022).

Foi observado que na extremidade lateral da amostra do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), as camadas lamelares são vistas com mais clareza, devido a ruptura mecânica do filme feita durante o preparo para a análise.

Na **Figura 19**, nota-se que a superfície das lamelas é bastante irregular com rugas e rachaduras, provavelmente associadas à formação de um aglomerado de nanoplaquetas de grafeno.

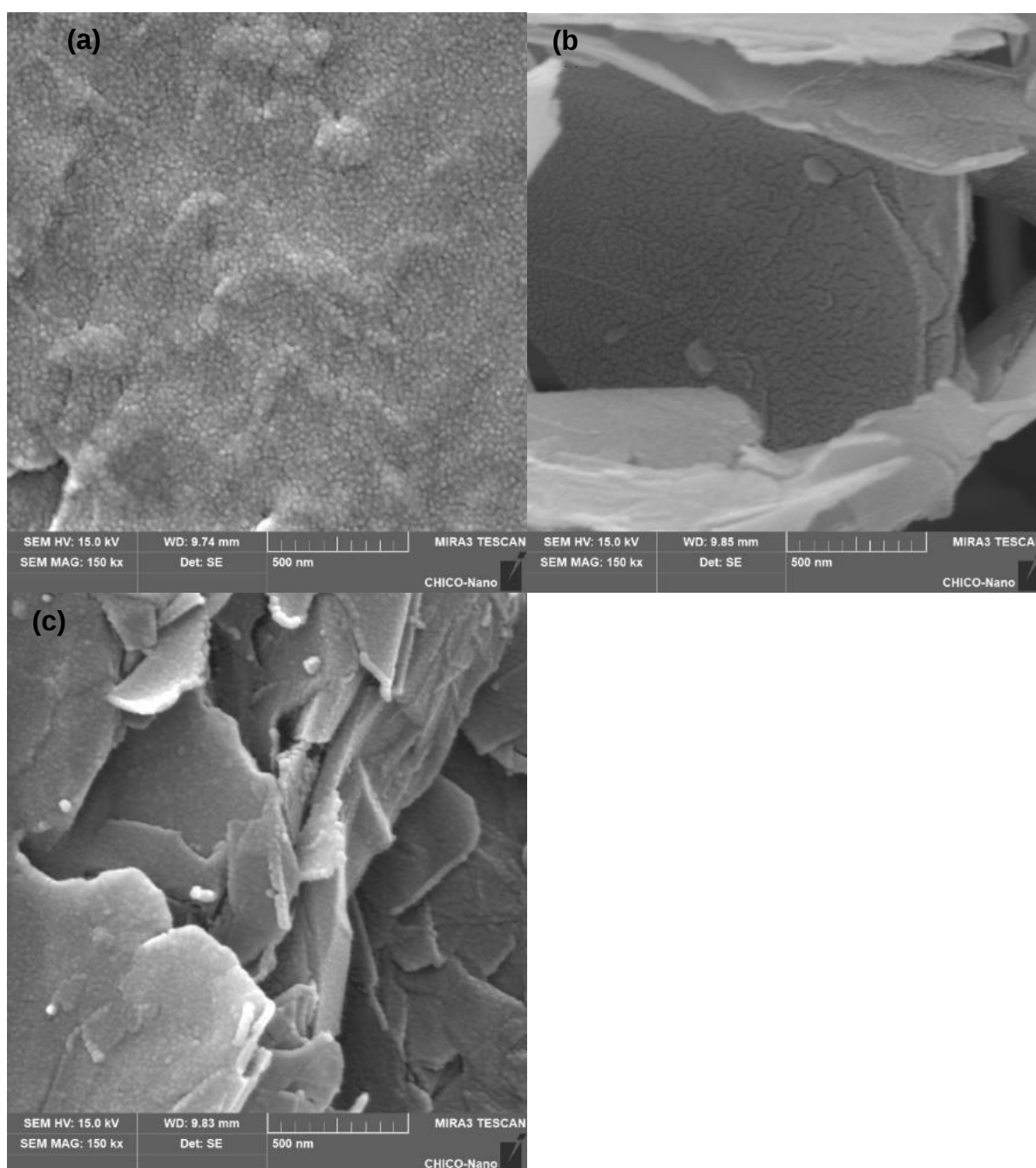
Figura 19 - Micrografia de MEV do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m). Aumentos de (a) 10 000 x (b) 10 000 x (c) 25 000 x (d) 150 000 x.



Fonte: A autora (2022).

Conforme a **Figura 20** demonstra, ao comparar as micrografias de MEV do poliestireno, das nanoplaquetas de grafeno e do compósito XGNP/PS, nota-se que a textura da superfície observada no compósito XGNP/PS se assemelha com a superfície observada no poliestireno, indicando o provável recobrimento das nanoplaquetas de grafeno pelo polímero.

Figura 20 – Comparação das micrografias de MEV (150 000 x). a) Poliestireno (b) nanoplaquetas de grafeno (c) compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).



Fonte: A autora (2022).

5.2 AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS

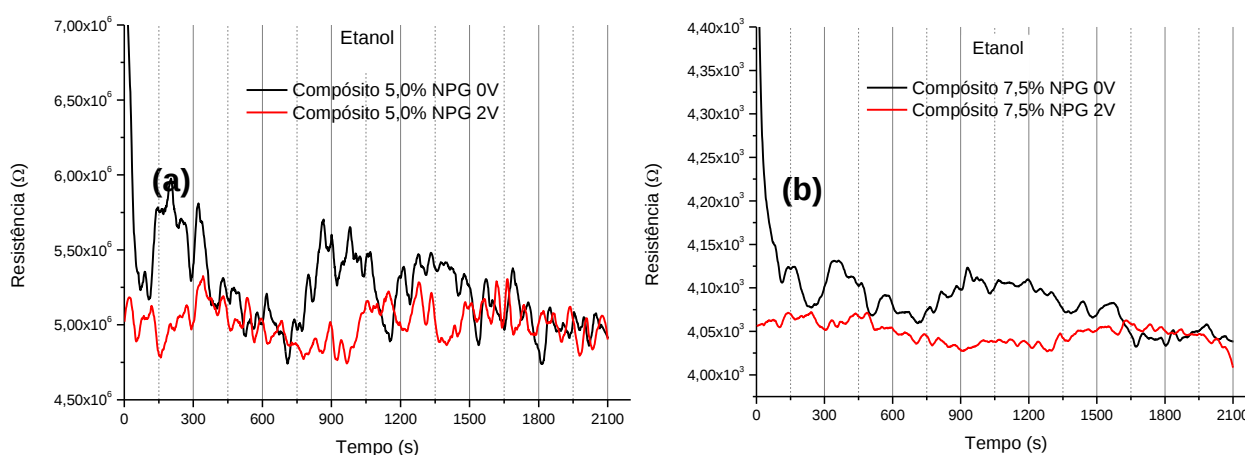
5.2.1 Teste de sensibilidade

O comportamento sensor do compósito XGNP/PS foi investigado para os compósitos de composições 5,0 e 7,5% (m/m) com e sem aquecimento (0 e 2 V). A análise foi dividida em duas fases, a fase inicial de estabilização com duração de 300 segundos, e a fase de teste. A fase de teste foi composta por 3 ciclos de etapas intercaladas de exposição ao gás de teste e exaustão com ar sintético, cada etapa com duração de 300 segundos.

Uma solução concentrada de álcool etílico absoluto (99,5% v/v) foi borbulhada com um fluxo contínuo de ar sintético, para avaliar a resposta da resistência elétrica dos compósitos estudados nas etapas de exposição ao gás.

Não foi observada resposta significativa em nenhum dos 3 ciclos da condição investigada, o que pode recomendar que estes compósitos não são indicados para o uso como sensor destes voláteis alcoólicos, conforme observado na **Figura 21**.

Figura 21 - Variação de resistência dos compósitos XGNP/PS na presença de álcool etílico absoluto. (a) Compósito XGNP/PS 5,0% (m/m), 0V (preto) e 2V (vermelho), (b) Compósito XGNP/PS 7,5%(m/m), 0V (preto) e 2V (vermelho)



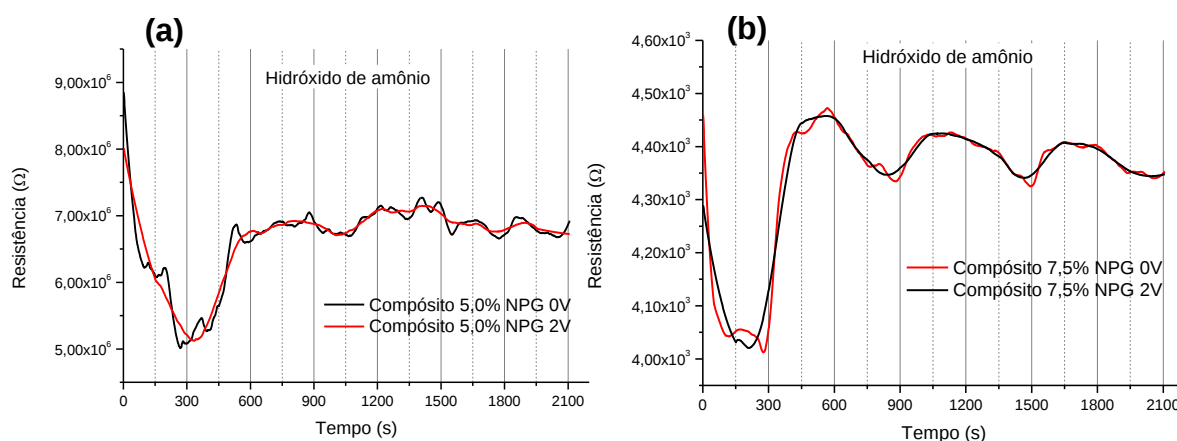
Fonte: A autora (2022).

O mesmo procedimento foi realizado empregando uma solução concentrada de hidróxido de amônio (27% v/v), como fonte de amônia gasosa. O compósito XGNP/PS 5,0% (m/m) não apresentou indícios de sensibilidade, conforme apresentado na **Figura 22(a)**.

Durante a primeira etapa de exposição, houve um aumento de resistência elétrica, que só variou discretamente nas etapas seguintes do ciclo. Este fenômeno observado pode indicar a saturação do compósito XGNP/PS com o gás de teste.

No caso do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), os resultados indicaram sensibilidade a amônia, houve uma variação periódica de resistência elétrica nos 3 ciclos. A resistência aumentou nas etapas de exaustão e diminuiu nas etapas de exposição, conforme apresentado na **Figura 22(b)**. Devido este comportamento, a amônia foi selecionada como analito para ser investigado neste estudo.

Figura 22 - Variação de resistência dos compósitos XGNP/PS na presença de hidróxido de amônio concentrado. (a) Compósito XGNP/PS 5,0% (m/m), 0V (vermelho) e 2V (preto), (b) Compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), 0V (vermelho) e 2V (preto).



Fonte: A autora (2022).

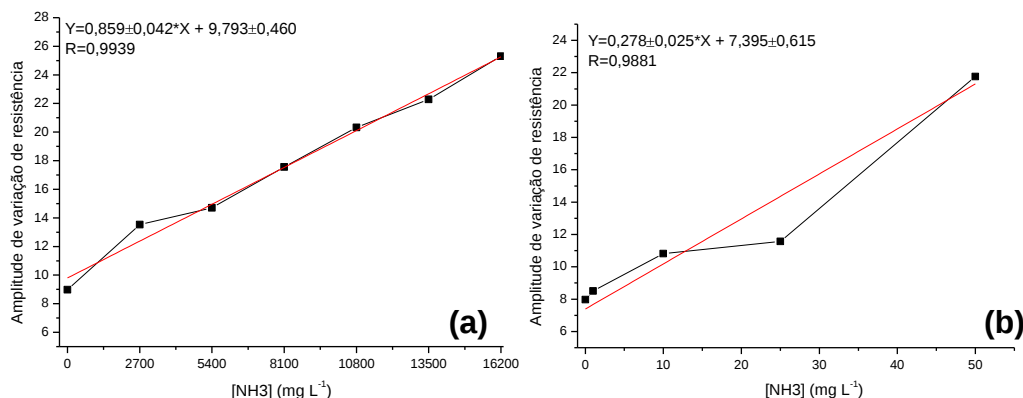
Para avaliar o comportamento sensorial do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m), diferentes curvas analíticas foram construídas em dois intervalos de concentração de amônia: de 2700 a 16200 mg L⁻¹ e de 1 a 50 mg L⁻¹.

O compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) apresentou sensibilidade para determinação de diferentes concentrações de amônia nos dois intervalos estudados, conforme apresentado na **Figura 23**.

Para o intervalo de 2700 a 16200 mg L⁻¹ de amônia, a equação da reta foi $Y = 0,859 (\pm 0,042) C + 9,793 (\pm 0,460)$, onde Y é o sinal e C, a concentração e o coeficiente de correlação (R) foi de 0,9939. Enquanto para a faixa linear de 1 a 50 mg L⁻¹ de amônia, a equação da reta foi $Y = 0,278 (\pm 0,025) C + 7,395 (\pm 0,615)$ e o R foi de 0,9881, como apresentado na **Figura 23 (b)**.

Figura 23 - Curvas analíticas obtidas para diferentes intervalos de concentração de amônia, utilizando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).

(a) 2700 a 16200 mg L⁻¹ (b) 1 a 50 mg L⁻¹ de amônia



Fonte: A autora (2022).

5.2.2 Influência da composição do compósito XGNP/PS

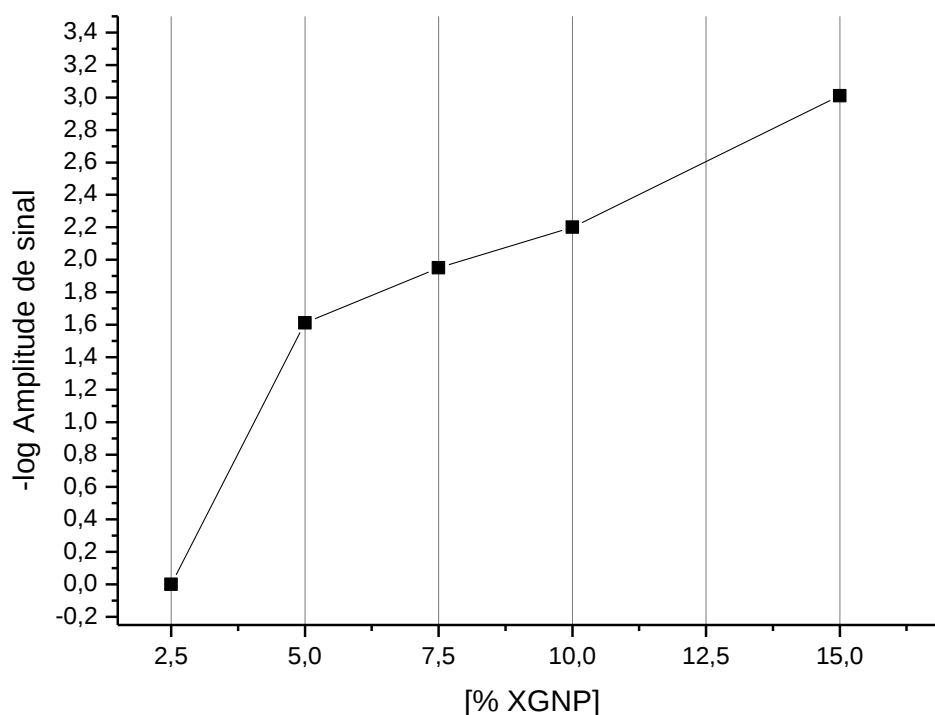
Após a confirmação de sensibilidade do compósito XGNP/PS a diferentes concentrações de amônia, foram estudadas as diferentes proporções de compósito XGNP/PS: 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% e 15,0% (m/m). O critério de análise foi baseado no logaritmo negativo da amplitude do sinal de resistência obtido para o teste com uma solução de hidróxido de amônio concentrada (27%, m/v).

A aplicação do logaritmo negativo nos valores de amplitude do sinal de resistência serviu como uma normalização dos valores, que foi necessária, pois estes apresentaram ordens de grandeza variadas, o que dificultaria a sua comparação numérica.

Conforme apresentado na **Figura 24**, não houve resposta para o compósito XGNP/PS 2,5% (m/m), provavelmente porque a concentração de carga no compósito XGNP/PS é insuficiente para estabelecer uma interação com o analito.

O valor do logaritmo negativo da amplitude de sinal de resistência (-log R) para o compósito XGNP/PS 5,0%, 7,5 %, 10,0% e 15,0% (m/m) foi de 1,6, 2,0, 2,2 e 3,0, respectivamente. Como os valores numéricos do -log R das maiores concentrações são muito próximos, optou-se por seguir a investigação empregando os três compósitos de composição mais alta (7,5 %, 10,0% e 15,0 % (m/m)) e a partir dos resultados dos outros testes escolher a composição ideal.

Figura 24 - Comparação dos valores do logaritmo negativo da amplitude de sinal de resistência dos compósitos XGNP/PS com diferentes proporções



Fonte: A autora (2022).

5.2.3 Fatores físicos e planejamento fatorial

Para mapear os fatores físicos mais relevantes neste estudo, um planejamento fatorial 2^4 , com 5 repetições do ponto central foi realizado variando tensão elétrica (A), volume de amostra (B) e duração do ciclo de medição (C) e do ciclo de limpeza (D). O parâmetro de resposta, como já citado é a amplitude do sinal. A metodologia usada prevê um total de 21 ensaios para avaliar como a resposta do sensor é influenciada por cada um dos fatores estudados. Os efeitos dos fatores e das suas interações de primeira e segunda ordem são descritos na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental e resultados de amplitude de sinal.

Ensaio	Parâmetros				Resultados		
	Tensão elétrica (V)	t _{exposição} (s)	t _{exaustão} (s)	Volume (mL)	7,5%	10%	15%
1	0	100	200	10	0,05	5,03	0,08
2	4	100	200	10	0,14	5,35	0,23
3	0	200	200	10	0,06	10,08	0,11
4	4	200	200	10	0,13	4,11	0,19
5	0	100	400	10	0,05	7,10	0,31
6	4	100	400	10	0,13	6,03	0,12
7	0	200	400	10	0,18	16,44	0,03
8	4	200	400	10	0,16	11,00	0,18
9	0	100	200	30	0,04	6,62	-0,91
10	4	100	200	30	0,10	4,67	0,15
11	0	200	200	30	0,02	9,56	0,05
12	4	200	200	30	0,13	7,02	0,08
13	0	100	400	30	0,09	3,06	0,73
14	4	100	400	30	0,13	9,63	0,19
15	0	200	400	30	0,05	9,79	0,08
16	4	200	400	30	0,13	10,96	0,20
17	2	150	300	20	0,07	9,11	0,09
18	2	150	300	20	0,06	9,33	0,07
19	2	150	300	20	0,05	10,64	0,09
20	2	150	300	20	0,08	9,14	0,09
21	2	150	300	20	0,06	9,32	0,08

Fonte: A autora (2022).

Para os compósitos XGNP/PS 7,5% (m/m) e XGNP/PS 10,0% (m/m), nota-se que a condição que apresenta melhor amplitude de sinal de resistência foi a condição 7, onde são empregados 200 s na etapa de exposição, 400 s na etapa de exaustão, 10 mL de amostra e sem aquecimento.

Além da maior variação na resistência elétrica, o menor consumo de energia relacionado ao uso do sensor nanopolimérico em temperatura ambiente e o menor consumo de amostra são aspectos positivos a serem destacados nesta condição.

No caso do compósito XGNP/PS 15,0% (m/m), a condição que apresentou melhor resultado de amplitude de sinal de resistência é a condição 13, onde são

empregados 100 s na etapa de exposição, 400 s na etapa de exaustão, 30 mL de amostra e sem aquecimento.

A influência mais detalhada dos fatores na resposta foi considerada a partir da estimativa dos efeitos e do erro-padrão dos efeitos dos fatores, os resultados obtidos para o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Estimativa dos efeitos e erros para o planejamento 2^4 utilizando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).

	Estimativa	Erro puro
Média Global	0,091905	0,002265
Efeitos principais		
Tensão elétrica (A)	0,064583	0,005191
Tempo de exposição (B)	0,015417	0,005191
Tempo de exaustão (C)	0,030417	0,005191
Volume da amostra (D)	-0,025417	0,005191
Efeitos de interações de primeira ordem		
AB	-0,006250	0,005191
AC	-0,017917	0,005191
AD	0,011250	0,005191
BC	0,012917	0,005191
BD	-0,022917	0,005191
CD	-0,006250	0,005191
Efeitos de interações de segunda ordem		
ABC	-0,010417	0,005191
ABD	0,028750	0,005191
ACD	0,008750	0,005191
BCD	-0,025417	0,005191

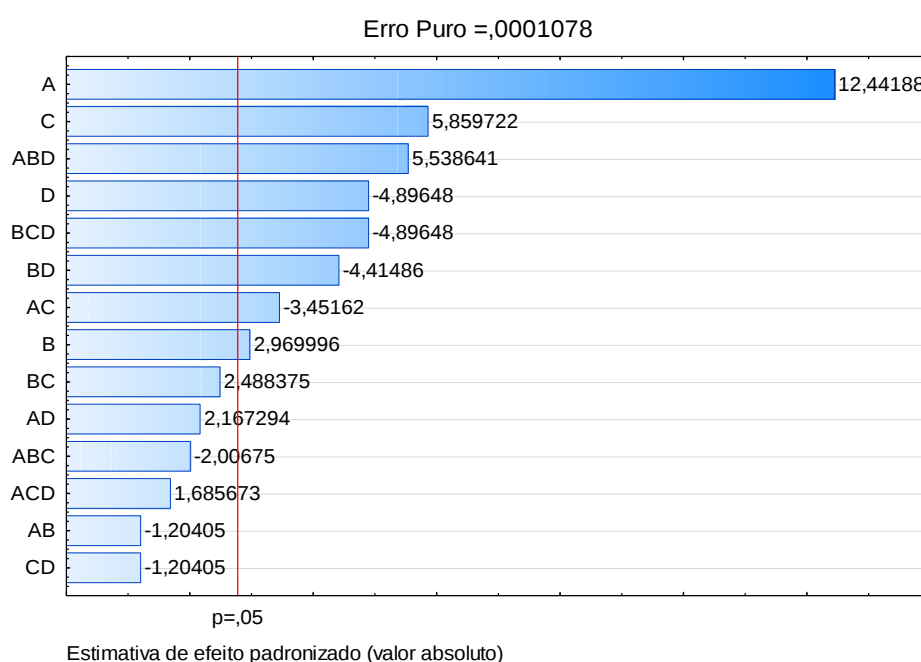
Fonte: A autora (2022).

Todos os fatores apresentaram efeitos principais considerados estatisticamente significativos a 95% de confiança, ou seja, com efeitos diferentes de zero. Para os efeitos de interação de primeira ordem para o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) apenas as combinações entre tensão elétrica e tempo de exaustão e entre tempo de exposição e volume de amostras foram consideradas estatisticamente significativas.

No caso dos efeitos de interação de segunda ordem, as interações entre tensão elétrica, tempo de exaustão e volume da amostra e entre tempo de exposição, tempo de exaustão e volume de amostra tiveram um resultado estatisticamente significativo.

Estes resultados podem ser expressos graficamente pelo gráfico de Pareto apresentado na **Figura 25**, onde percebe-se claramente os fatores que mais causam efeitos positivos e negativos na amplitude do sinal de resistência.

Figura 25 - Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).



Fonte: A autora (2022).

Ao analisar os efeitos dos fatores e das suas interações de primeira e segunda ordem para o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m), descritos na **Tabela 8**, nota-se que o único fator que não possui efeito principal estatisticamente significativo a 95% de confiança é o volume da amostra. O maior efeito de interação de primeira ordem é entre tensão elétrica e tempo de exposição, sendo este o único estatisticamente significativo.

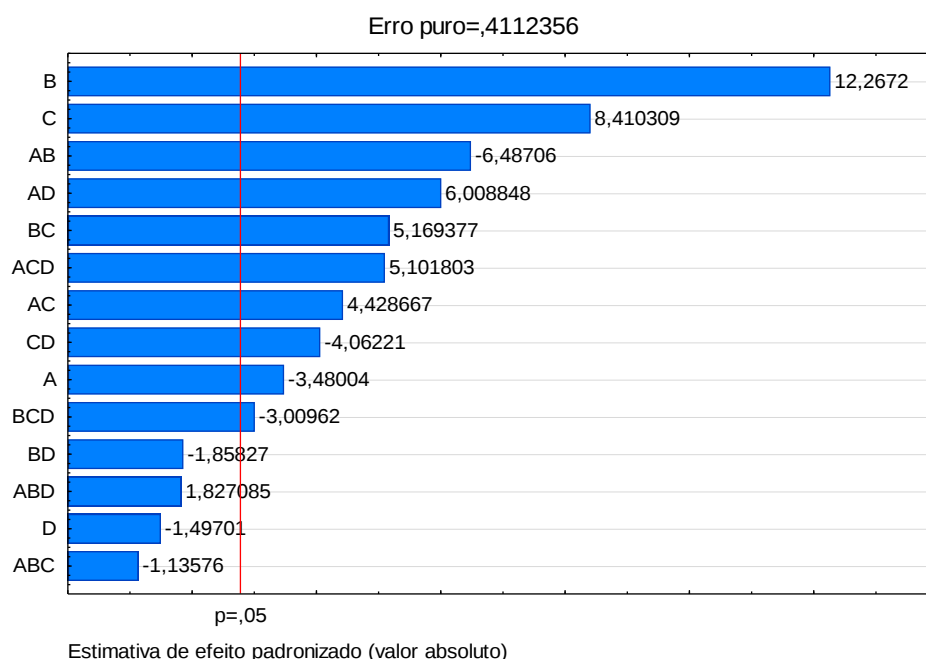
Tabela 8 - Estimativa dos efeitos e erros para o planejamento 2^4 utilizando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).

	Estimativa	Erro puro
Média Global	8,28619	0,139938
Efeitos principais		
Tensão elétrica (A)	-1,11583	0,320638
Tempo de exposição (B)	3,93333	0,320638
Tempo de exaustão (C)	2,69667	0,320638
Volume da amostra (D)	-0,48000	0,320638
Efeitos de interações de primeira ordem		
AB	-2,08000	0,320638
AC	1,42000	0,320638
AD	1,92667	0,320638
BC	1,65750	0,320638
BD	-0,59583	0,320638
CD	-1,30250	0,320638
Efeitos de interações de segunda ordem		
ABC	-0,36417	0,320638
ABD	0,58583	0,320638
ACD	1,63583	0,320638
BCD	-0,96500	0,320638

Fonte: A autora (2022).

Para interações de segunda ordem, o maior ganho na amplitude de sinal de resistência ocorre com a interação entre tensão elétrica, tempo de exaustão e volume da amostra. Os efeitos podem ser vistos no gráfico de Pareto, conforme a **Figura 26**.

Figura 26 - Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).



Fonte: A autora (2022).

No caso do compósito XGNP/PS 15,0% (m/m), a estimativa dos efeitos e erros estimados são apresentados na **Tabela 9** e na **Figura 27**. Neste caso, os efeitos com maiores estimativas são o efeito de interação entre tensão elétrica, tempo de exposição e tempo de exaustão e o efeito principal tempo de exaustão. Os efeitos que não apresentam estimativa estatisticamente significativa a 95% de confiança são o tempo de exposição e a interação entre tensão elétrica e tempo de exposição.

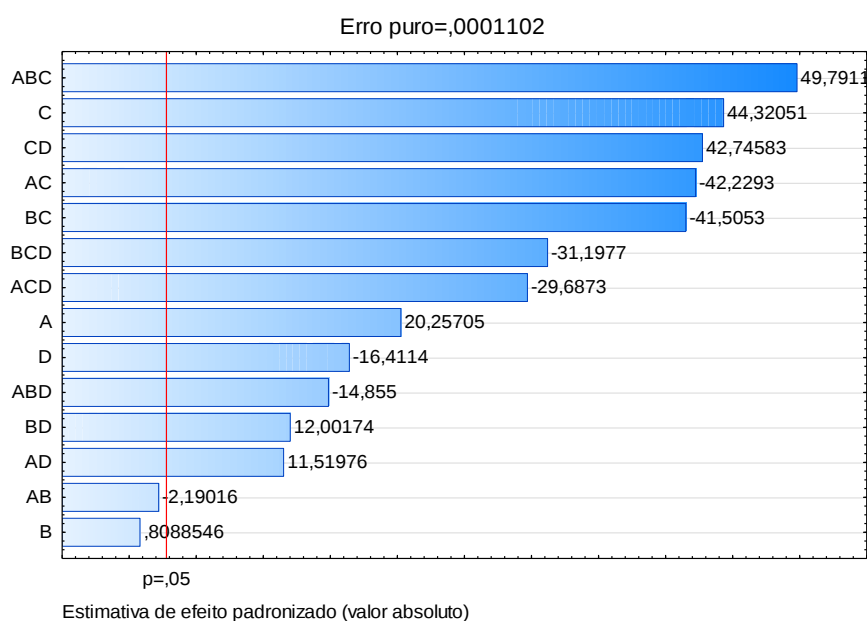
Portanto, como os melhores resultados de amplitude do sinal de resistência são obtidos com os fatores tensão elétrica e volume de amostra no nível inferior e tempo de exposição e tempo de exaustão no nível superior, estas foram as condições estabelecidas para continuar o estudo para as três composições de compósito XGNP/PS. Diante destes resultados, as melhores condições experimentais alcançadas são tensão elétrica de 0V, tempo de exposição de 200 s, tempo de exaustão de 400 s, volume de amostra de 10 mL para as três composições de compósito XGNP/PS.

Tabela 9 - Estimativa de efeitos e erros para o planejamento 2⁴ utilizando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).

	Estimativa	Erro puro
Média Global	0,108051	0,002291
Efeitos principais		
Tensão elétrica (A)	0,106334	0,005249
Tempo de exposição (B)	0,004246	0,005249
Tempo de exaustão (C)	0,232649	0,005249
Volume da amostra (D)	-0,086148	0,005249
Efeitos de interações de primeira ordem		
AB	-0,011497	0,005249
AC	-0,221672	0,005249
AD	0,060470	0,005249
BC	-0,217872	0,005249
BD	0,063000	0,005249
CD	0,224383	0,005249
Efeitos de interações de segunda ordem		
ABC	0,261366	0,005249
ABD	-0,077978	0,005249
ACD	-0,155836	0,005249
BCD	-0,163764	0,005249

Fonte: A autora (2022).

Figura 27 - Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança empregando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).

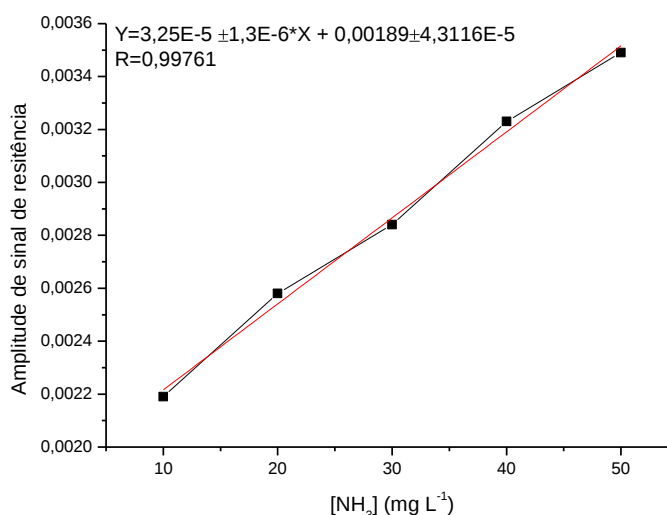


Fonte: A autora (2022).

5.2.4 Figuras de mérito

As melhores condições de análise para o sistema sensor foram estabelecidas no planejamento fatorial. Em seguida, curvas analíticas foram construídas baseadas no método de mínimos quadrados para as três composições do compósito XGNP/PS na faixa de concentração de 10,0 a 50,0 mg L⁻¹. A curva analítica apresentada na **Figura 28**, foi construída empregando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).

Figura 28 - Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 7,5% (m/m).



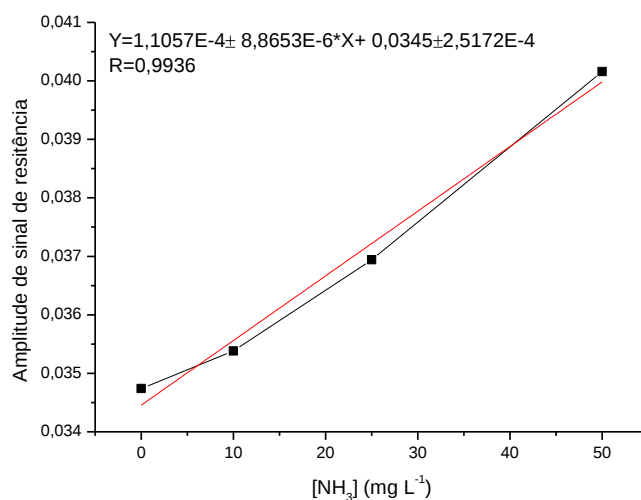
Fonte: A autora (2022).

Na curva analítica do compósito XGNP/PS 7,5% (m/m) foram obtidos o coeficiente angular (a) de $3,25 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$, o coeficiente linear (b) de $1,89 \cdot 10^{-3}$ e o coeficiente de correlação (R) 0,9976. Esta composição apresenta a menor sensibilidade (coeficiente angular) a diferentes concentrações de amônia no intervalo 10,0 a 50,0 mg L⁻¹ e a maior linearidade (coeficiente de correlação) dentre as composições estudadas.

A sensibilidade a diferentes concentrações de amônia é observada para o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) na faixa de concentração estudada, como apresentado na curva analítica da **Figura 29**.

Foram obtidos o coeficiente angular (A) de $1,1057 \cdot 10^{-4} \text{ L mg}^{-1}$, o coeficiente linear (B) de 0,034 e o coeficiente de correlação de 0,9936. Esta composição apresenta a segunda menor linearidade (coeficiente de correlação) e a maior sensibilidade (coeficiente angular) entre as outras composições investigadas.

Figura 29 - Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m).

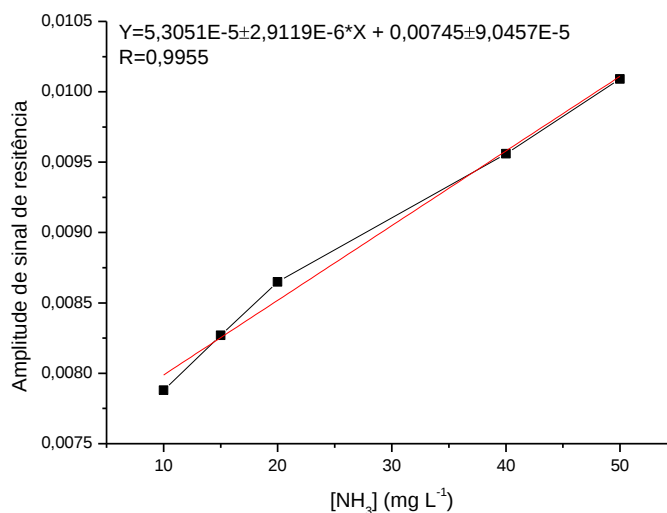


Fonte: A autora (2022).

No caso do compósito XGNP/PS 15,0% (m/m), a sensibilidade a diferentes concentrações de amônia também é observada na faixa de concentração estudada, como apresentado na curva analítica da **Figura 30**.

Para o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m) foram obtidos o coeficiente angular (A) obtido foi de $5,3051 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$, o coeficiente linear (B) foi de 0,00745 e o coeficiente de correlação de 0,9955. Esta composição apresenta a segunda maior linearidade (coeficiente de correlação) e segunda maior sensibilidade (coeficiente angular) se comparado as outras composições investigadas.

Figura 30 - Curva analítica em função da variação da concentração de amônia de 10 a 50 mg L⁻¹ empregando o compósito XGNP/PS 15,0% (m/m).



Fonte: A autora (2022).

Os limites de detecção e quantificação obtidos para os compósitos XGNP/PS são apresentados na **Tabela 10**, junto com os coeficientes de correlação e os desvios padrão relativos, estimados a partir de uma solução de amônia 25 mg L⁻¹.

Tabela 10 - Figuras de mérito dos diferentes compósitos XGNP/PS usados como sensores de amônia na faixa de concentração de 10 a 50 mg L⁻¹.

Parâmetros	Resultados		
	7,5%	10,0%	15,0%
Equação da reta	$Y = 3,25 \cdot 10^{-5} xC + 0,00189$	$Y = 1,11 \cdot 10^{-4} xC + 0,034$	$Y = 5,30 \cdot 10^{-5} xC + 0,00745$
Coeficiente de correlação	0,9976	0,9936	0,9955
LD (mg L ⁻¹)	4,4	7,5	5,6
LQ (mg L ⁻¹)	13,3	22,8	17,0
DPR (%) (n=3, 20 mg L ⁻¹ NH ₃)	17,8	0,7	9,1

Fonte: A autora (2022).

Considerando as figuras de mérito obtidas, priorizando o menor desvio padrão relativo (DPR), optou-se por utilizar o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) como elemento sensor de amônia do dispositivo proposto.

Com o objetivo de reduzir a faixa de concentração de trabalho e melhorar as figuras de mérito, novas figuras de mérito foram obtidas no intervalo de concentração de amônia de 5 a 30 mg L⁻¹, conforme descrito na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Figuras de mérito do compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) usado como sensor de amônia na faixa de concentração de 5 a 30 mg L⁻¹.

Parâmetros	Resultados
Equação da reta	$Y = (0,219 \pm 0,013) xC + (10,643 \pm 0,201)$
Coeficiente de correlação	0,996
LD (mg L ⁻¹)	0,046
LQ (mg L ⁻¹)	0,154
DPR (%) (n=3, 15 mg L ⁻¹ NH ₃)	0,05

Fonte: A autora (2022).

Na faixa de trabalho estudada de 5 a 30 mg L⁻¹ de amônia, foi obtido o coeficiente angular (a) obtido foi de 0,219 L mg⁻¹, o coeficiente linear (b) foi de 10,643 e o R de 0,996. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram 0,046 mg L⁻¹ e 0,154 mg L⁻¹, respectivamente e o desvio padrão relativo (RSD) do 0,05% (n = 3, 15 mg L⁻¹ de amônia).

A curva analítica construída apresentou um padrão de correlação direta até a concentração de 30 mg L⁻¹ de amônia, além do qual o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) não apresentou mudança significativa na resistência elétrica. Provavelmente porque o sensor estava com deficiência de prótons condição (Sharma, 2014). Este comportamento indica que este material sensor pode atuar como um dispositivo analítico de triagem.

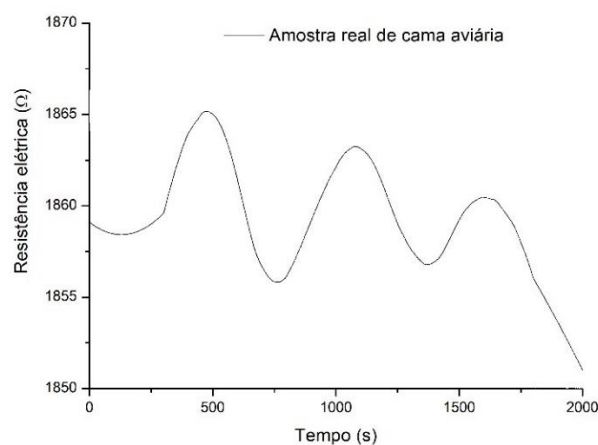
5.3 APLICAÇÃO DO COMPÓSITO XGNP/PS COMO SENSOR

5.3.1 Determinação de amônia em amostra real

A amostra real de cama aviária foi preparada através de um processo de incubação e aprisionamento da amônia volatizada em solução de ácido sulfúrico. A concentração de amônia desta amostra foi determinada usando o sensor baseado no compósito XGNP/PS 10,0% (m/m). O tempo total da análise foi de 35 minutos, incluindo as etapas de estabilização inicial, exposição e exaustão.

Uma curva analítica com padrões de amônia de 5 a 30 mg L⁻¹ foi construída no dia da análise para correlação com os dados obtidos na análise da amostra. A curva analítica construída forneceu coeficiente angular (A) de 10,643 L mg⁻¹, coeficiente linear (B) foi de 0,2194 e coeficiente de correlação de 0,9932. A magnitude de variação dos sinais de resistência elétrica da amostra foi usada para determinar a concentração de amônia na amostra a partir da curva analítica determinada. A concentração de amônia estimada foi de 11,35 ± 3,8 mg L⁻¹. A **Figura 31** apresenta o resultado obtido em triplicata para a determinação de amônia na amostra real de cama aviária.

Figura 31 – Resposta do sensor compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) para determinação de amônia em amostra real.



Fonte: A autora (2022).

A concentração de amônia da amostra analisada, se fosse encontrada em instalações avícolas poderia aumentar a ocorrência de doenças respiratórias.

6 CONCLUSÃO

A síntese de diferentes proporções de composição de compósito XGNP/PS foram propostas a partir de uma metodologia simples e de baixo custo. A caracterização do material híbrido sintetizado neste trabalho indicou a formação de um novo material com melhor desempenho térmico e características elétricas aprimoradas.

Os resultados iniciais das propriedades sensoras do compósito XGNP/PS indicaram resultados ineficazes para o álcool etílico e resultados promissores para o gás amônia.

A influência dos fatores físicos da análise (tensão, tempo de exposição, tempo de exaustão e volume de amostra) sob a amplitude do sinal de resistência dos compósitos XGNP/PS foi estudada. As melhores condições físicas estabelecidas para a determinação de gás amônia empregando o sensor XGNP/PS são: tensão elétrica 0 V, duração da etapa de medição de 200 s, duração da etapa de limpeza de 400 s e volume de amostra de 10 mL.

As diferentes composições do compósito XGNP/PS estudadas preliminarmente apresentaram sensibilidade a diferentes concentrações de amônia na faixa de concentração de 10 a 50 mg L⁻¹. Após a avaliação das figuras de mérito para as diferentes proporções de compósitos XGNP/PS como elementos sensores, os resultados mais promissores foram observados para compósitos XGNP/PS com concentrações de nanoplaquetas de grafeno superiores a 10,0% (m/m). Uma nova avaliação das figuras de mérito foi realizada no intervalo de concentração de amônia de 5 a 30 mg L⁻¹ utilizando o compósito XGNP/PS 10,0% (m/m) e resultados promissores foram obtidos.

O protótipo do sistema de análise proposto neste trabalho é simples, versátil e pode ser utilizado como ferramenta para a determinação de amônia gasosa em amostras de cama aviária. Outros tipos de amostras podem ser estudados usando o sistema de análise proposto, desde que sejam feitas as adaptações necessárias.

REFERÊNCIAS

- AARYA, S.; KUMAR, Y.; CHAHOTA, R.K. Recent advances in materials, parameters, performance and technology in ammonia sensors: a review. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**, v.30, p.269-290, 2019.
- AIZED, T.; IMRAN, M.; RAZA, H.; RAZA, M.R.; GOHAR, G.A.; IQBAL, A. Effect of nano-filler graphene on nano-composite system of polystyrene-graphene. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v.95, p.3707–3715, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1840: **Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration**, West Conshohocken, PA, 2007.
- ANDREAS, P.; CAI, G.; ROLF, N. Calibration of a simple method for determining ammonia volatilization in the field-comparative measurements in henan province, China. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.74, p.259-273, 2006.
- AZZOUZ, A.; KAILSASA, S. K.; LEE, S.S.; RÁSCON, A.J.; BALLESTEROS, E.; ZHANG, M.; KIM, K. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental sample. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p.347-369, 2018.
- BIANCO.A., CHENG, H.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R.H.; KORATKAR, N. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v.65, p.1-6, 2013.
- BRANCO, T. **Concentração e emissão de amônia em aviários de frango de corte**. Dissertação de Mestrado (Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 119 p., 2017.
- BOTAN, R.; GONÇALVES, N.A.; MORAES, S.B.; LONA, L.M.F. Preparation and evaluation of polystyrene (PS) – layered double hydroxide (LDH) ZnAl – organofunctionalized with laurate/palmitate nanocomposites. **Polímeros**, n°25, v.1, p.117-124, 2015.
- BURGER, N.; LAACHACHI, A.; FERRIOL, M.; LUTZ, M.; TONIAZZO, V.; RUCH, D. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. **Progress in Polymer Science**, v.61, p.1-28, 2016.
- CASTRO, D.L.; CAVALCANTE, M.P.; PEDROZA, M.C.G. Nanotechnology and polymers: review of themes for chemistry classes. **Revista Thermo**, v.16, n°2, p.313-330, 2019.
- CASTRO, J.R.M.; BRANCO, D.L.; BALBO, V.R.; OLIVEIRA, M.F.; ANDRADE, J.F. Determinação de amônia no ar utilizando um sensor piezoelétrico de quartzo. **Eclética Química**, v. 36, n°2, p.21-49, 2011.

CHANG, H.; WU, H. Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p.3483-3507, 2013.

CHANG, Z.; ZENG, L.; SUN, C., ZHAO, P. WANGA, J.; ZHANG, L.; ZHU, Y.; QI, X. Adsorptive recovery of precious metals from aqueous solution using nanomaterials – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v.445, p.1-19, 2021.

CHEN, H.; LI, H.; LIN, J. Determination of ammonia in water based on chemiluminescence resonance energy transfer between peroxymonocarbonate and branched NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. **Analytical chemistry**, v.84, p.8871-8879, 2012.

CHO, H.B.; KONNO, A.; FUJIHARA, T.; SUZUKI, T.; TANAKA, S.; JIANG, W.; SUEMATSU, H.; NIIHARA, K.; NAKAYAMA, T. Self-assemblies of linearly aligned diamond fillers in polysiloxane/diamond composite films with enhanced thermal conductivity. **Composites Science and Technology**, v. 72, p.112–118, 2012.

CHOI, S.; KIM, J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p.140-147, 2013.

COSTANTINO, A.; FABRIZIO, E.; VILLAGRÁ, A.; ESTELLÉS, F.; CALVET, S. The reduction of gas concentrations in broiler houses through ventilation: Assessment of the thermal and electrical energy consumption. **Biosystems engineering**, v.199, p.135-148, 2020.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Ed. 1ª, Porto Alegre: ediPUCRS, p.60, 2007.

DOUNG, V.T.; NGUYEN, C.T.; LUONG, H.B.; NGUYEN, D.C.; NGUYEN, H.L. Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/WO₃ nanocomposite and effect of humidity. **Solid State Sciences**, v.113, n°106534, p.1-9, 2021.

ELYSEU, G.G.M.; FERREIRA, R.V.; DUMONT, M.R. Synthesis and characterization of polystyrene nanospheres for magnetic nanoparticulate encapsulation. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.3, n°8, p.1259-1270, 2017.

FANG, H.; BAI, S.L.; WONG, C.P. Thermal, mechanical and dielectric properties of flexible BN foam and BN nanosheets reinforced polymer composites for electronic packaging application. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.100, p.71-80, 2017.

FATEMA, K.N.; BISWAS, M.R.U.D.; BANG, S.H.; CHO, K.Y.; OH, W. Electroanalytical characteristic of a novel biosensor designed with graphene–polymer-based quaternary and mesoporous nanomaterials, **Bulletin of Materials Science**, v.43, n°121, p.1-13, 2020.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. A method for determination of ammonia in air using oxalic acid-impregnated cellulose filters and fluorimetric detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, n°1, p.142-147, 2012.

FU, T. Silver sulfide-based sensor for the selective determination of ammonia at room temperature. **Electrochimica Acta**, v.121, p.168-174, 2014.

GUTIÉRREZ, J.; HORRILLO, M.C. Advances in artificial olfaction: Sensors and applications. **Talanta**, v.124, p.95-105, 2014.

HAN, B.; ZHENG, L.; WANG, X.; WANG, J. Determination of ammonia in seawater by multichannel flow injection analysis. **Instrumentation Science and Technology**, v.43, p.626–632, 2015.

HERNANDES, R.; CAZETTA, O. Método Simples e Acessível para Determinar Amônia Liberada pela Cama Aviária. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.30, n°3, p.824-829, 2001.

HERNANDES, R.; CAZETTA, O.; MORAES, V.M.B. Frações Nitrogenadas, Glicídicas e Amônia Liberada pela Cama de Frangos de Corte em Diferentes Densidades e Tempos de Confinamento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n°4, p.1795-1802, 2002

HU, J.; HUANG, Y.; YAO, Y.; PAN, G.; SUN, J.; ZENG, X.; SUN, R.; XU, J.B.; SONG, B.; WONG, C.P. A Polymer Composite with Improved Thermal Conductivity by Constructing Hierarchically Ordered Three-Dimensional Interconnected Network of BN. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.9, n°15, p.13544-13553, 2017.

HUANG, D.; GUO, H. Toxic gas and respirable dust concentrations and emissions from broiler and cage-layer barns in the Canadian Prairies. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, p.21680–21691, 2020.

IM, H.; KIM, J. Enhancement of the thermal conductivity of aluminum oxide–epoxy terminated poly(dimethylsiloxane) with a metal oxide containing polysiloxane. **Journal of Materials Science**, v.46, p.6571-6580, 2011.

JIA, Y.; CHEN, L.; YU, H.; ZHANG, Y.; DONG, F. Graphene oxide/polystyrene composite nanofibers on quartz crystal microbalance electrode for the ammonia detection. **RSC Advances**, v.5, p.40620-40627, 2015.

JIANG, J.; STEVENSON, D.S.; UWIZEYE, A.; TEMPIO, G.; SUTTON, M.A. A climate-dependent global model of ammonia emissions from chicken farming. **Biogeosciences**, v.18, p.135–158, 2021.

KAUSAR, A.; KUMAR, R. Sensing of ammonia at room temperature by polypyrrole-tin oxide nanostructures: Investigation by Kelvin probe force microscopy. **Sensors and Actuators A**, v.245, p.113–118, 2016.

KAUSAR, A. Technical viewpoint on polystyrene/graphene nanocomposite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.15, p.1-15, 2020.

KURZYCA, I.; NIEDZIELSKI, P.; FRANKOWSKI, M. Simultaneous speciation analysis of inorganic nitrogen with the use of ion chromatography in highly salinated environmental samples. **Journal of Separation Science**, v.39, n°18, p.3482–3487, 2016.

KWAK, D.; LEI, Y.; MARIC, R. Ammonia gas sensor: A comprehensive review. **Talanta**, v.204, p.713-730, 2019.

LI, H.; YIN, J.; WU, L. Determination of ammonia in the air of workplace by ion chromatography. **Practical Preventive Medicine**, v.22; p. 1517-1521, 2015.

LI, A.; ZHANG, C.; ZHANG, Y. Thermal Conductivity of Graphene-Polymer Composites: mechanisms, properties and applications. **Polymers**, v.9, n°437, p.1-17, 2017a.

LI, B.; LI, R.; XIE, Y. Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. **Journal of Materials Science**, v.52, p.2524–2533, 2017b.

LOCKYER, D. R. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilization. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.35, p.837-848, 2010.

LOUBET, B.; CELLIER, P.; FLURA, D. An evaluation of the wind-tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: part 1. Analysis and improvement of accuracy. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.72, p.71-81, 1999.

LOYON, L.; GUIZIOU, F.; BELINE, F. Gaseous emissions (NH₃, N₂O, CH₄ and CO₂) from the aerobic treatment of piggery slurry-comparison with a conventional storage system. **Biosystems Engineering**, v.97, p.472-480, 2007.

LU, G.; YU, K.; WEN, Z.; CHEN, J. Semiconducting graphene: converting graphene from semimetal to semiconductor. **Nanoscale**, v.5, p.1353-1368, 2013.

MARTINS, M.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v.35, n°7, p.1434-1446, 2012.

MENDES, L.B.; TINOCO, I.F.F.; OGINK, N.W.M.; ROCHA, K.S.O.; OSORIO SARAZ, J.A.; SANTOS, M.S. Ammonia emissions from a naturally and a mechanically ventilated broiler house in Brazil, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.11, p.1179–1185, 2014.

MENG, F.; GUO, Z.; HUANG, X. Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors, **Trends in Analytical Chemistry**, v.68, p.37-47, 2015.

MEYER, J. C.; GEIM, A. K.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, E. T.J.; ROTH, S. The structure of suspended graphene sheets, **Nature**, v.446, p.60-63, 2007.

MONTEIRO, A.C.L.; BOFF, M.O.; FRACASSI, M.A.T.; FUHR, M.I. Evaluation of obtaining methods and properties of polymer nanocomposites with carbon nanotubes – a review, **Revista Liberato**, v. 23, nº39, p.1-112, 2022.

MONTENEGRO, R.S.P.; SERFATY, M.E. Aspectos gerais do poliestireno, **BNDES Setorial**, nº16, p.123-136, 2002.

MORAES, S.B.; BOTAN, R.; LONA, L.M.F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, v.37, nº1, p.18-21, 2014.

MOWRER, J.E.; SEDLACEK, P.; KIM, J.; RITZ, C.; KIM, W.K. Supplementation of nitrocompounds in broiler diets: Effects on bird performance, ammonia volatilization and nitrogen retention in broiler manure. **Journal of Environmental Science and Health – Part B**, v.51, nº2, p.126-131, 2016.

MUÑOZ, J.; BRENNAN, L.J.; CÉSPEDES, F.; GUN'KO Y.; BAEZA, M. Characterization protocol to improve the electroanalytical response of grapheneepolymer nanocomposite sensors, **Composites Science and Technology**, v.125, p. 71-79, 2016.

OLIVEIRA, M.C.; ALMEIDA, C.V.; ANDRADE, D.O.; RODRIGUES, S.M.M. Teor de matéria seca, pH e amônia volatilizada da cama de frango tratada ou não com diferentes aditivos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.32, nº4, p.951-954, 2003.

R017, Technical data for Nessler's Reagent, Himedia laboratories, 2017. <http://www.himedia.com/Products/Reagents/R017.pdf>

RIDDICK, S.N.; BLACKALL, T.D. DAUNT, F.; BRABAN, C.F.; TANG, Y.S.; MACFARLANE, W.; TAYLOR, S.; WANLESS, S.; SUTTON, M.A. Measurement of ammonia emissions from tropical seabird colonies. **Atmospheric Environment**, v.89, p.35-42, 2014.

RODBARI, R.J.; JAMSHIDI, L.C.L.A.; HERNÁNDEZ, E.P.; NASCIMENTO, L. Study of physical chemistry characterization of nanocomposite polystyrene/graphene oxide high acidity can be applied in thin films. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.8, nº2, p.112-125, 2016.

SALEN, A.A.; SOLIMAN, A.A.; EL-HATY, I.A. Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. **Air Quality Atmosphere & Health**, v.2, p.133-145, 2009.

SANTOS, M.C.; SANTOS, F.A.; TEXEIRA, F.P.; GONÇALVES, G.E.; BIANCHI, A.G.C.; BIANCHI, R.F. Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola. **Polímeros**, v.20, nº2, p.107-111, 2010.

SARKIS, C.E. **Reciclagem de poliestireno expandido (EPS) para uso na fabricação de perfilados de poliestireno (PS)**. Dissertação de mestrado (Ciência e

Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 78 p., 2009.

SAW, W.P.S.; MARIATTI, M. Properties of synthetic diamond and graphene nanoplatelet-filled epoxy thin film composites for electronic applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, p.817–824, 2012.

SHAH, S.B.; GRIMES, J.L.; OVIEDO-RONDÓN, E.O.; WESTERMAN, P.W. Acidifier application rate impacts on ammonia emissions from US roaster chicken houses. **Atmospheric Environment**, v.92, p. 576-583, 2014.

SHANG, Q.; GAO, C.; YANG, X. Ammonia volatilization in chinese double rice-cropping systems: a 3-year field measurement in long-term fertilizer experiments. **Biology and Fertility of Soils**, v.50, p.715-725, 2014.

SHANGGUAN, Y. X.; SHI, R. P.; LI, N. Factors influencing ammonia volatilization in a winter wheat field with plastic film mulched ridges and unmulched furrows. **Environmental Science**, v.33, p.1987-1993, 2012.

SHARMA, S.; HUSSAIN, S.; SINGH, S.; ISLAM, S.S. MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensor: A new approach for complete recovery process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.194, p.213-219, 2014.

SHARMA, S.; SAINI, S., KHANGEMBAM, M.; SINGH, V. Nanomaterials-Based Biosensors for COVID-19 Detection—A Review. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, N°5, p.5598-5611, 2021.

SHTEIN, M.; NADIV, R.; BUZAGLO, M.; KAHIL, K.; REGEV, O. Thermally Conductive Graphene-Polymer Composites: Size, Percolation, and Synergy Effects. **Chemistry of Materials**, v.27, p.2100-2106, 2015.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. Ed. 6ª. São Paulo: Bookman, p.1056, 2009.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v.48, p.2127-2150, 2010.

SRIVASTAVA, R.K.; NARAYANAN, T.N.; MARY, A.P.R.; ANANTHARAMAN, M.R.; SRIVASTAVA, A.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P.M. Ni filed flexible multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite films as efficient microwave absorbers. **Applied physics letters**, v.99, p.1-4, 2011.

SOMMER, S. G.; MCGINN, S. M.; FLESCH, T. K. Simple use of the backwards lagrangian stochastic dispersion technique for measuring ammonia emission from small field-plots. **European Journal of Agronomy**, v.23, p.1-7, 2005.

TABR, F.A.; SALEHIRAVESH, F.; ADELNIA, H.; GAVGANI, J.N.; MAHVARI, M. High sensitivity ammonia detection using metal nanoparticles decorated on graphene macroporous frameworks/polyaniline hybrid. **Talanta**, v.197, p. 457–464, 2019.

TAVOLI, F.; ALIZADEH, N. Optical ammonia gas sensor based on nanostructure dye-doped polypyrrole. **Sensors and Actuators B**, v.176, p.761-767, 2013.

TSIZH, B.; AKSIMENTYEVA, O. Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline. **Sensors and Actuators A**, v. 315, p.1-6, 2020.

UGUR, S.; YARGI, O.; PEKCAN, O. Conductivity percolation of carbon nanotubes (CNT) in polystyrene (PS) latex film. **Canadian Journal of Chemistry**, v.88, p.267-276, 2010.

VARNAVA, C.K.; PATRICKIOS, C.S. Polymer networks one hundred years after the macromolecular hypothesis: A tutorial review. **Polymer**, v.215, n°123322, p.1-21, 2021.

VERONESE, V.B. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS)**. Dissertação de Mestrado (Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 94 p., 2003.

WANG, M.; DUAN, X.; XU, Y.; DUAN, X. Functional three-dimensional graphene/polymer composites. **ACS Nano**, v.10, p.7231-7247, 2016a.

WANG, H.; ZHENG, X. L. Influencing factors on ammonia volatilization and its relations with urease activity. **Anhui Agricultural Science Bulletin**, v.9, p.74-79, 2016b.

WATSON, C.V.; FENG, J.; BLASINI, L.V., STANELLE, R.; WATSON, C.H. Method for the determination of ammonia in mainstream cigarette smoke using ion chromatography. **PLoS ONE**, v.11, n°7, p.1-9, 2016.

WEBER, I. T. **Estudo da influência de dopantes na morfologia e propriedades catalíticas de SnO₂ nanométrico**. Tese de Doutorado (Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 168 p., 2003.

WU, Q.; MIAO, W.; ZHANG, Y.; GAO, H.; HUI, D. Mechanical properties of nanomaterials: A review. **Nanotechnol Reviews**, v.9, p. 259–273, 2020

XU, W. L.; LIU, H.; ZHANG, Y. S. Influence of the fertilization depth, irrigation and the ammonia volatilization monitoring method on ammonia volatilization characters of nitrogen fertilizer. **Xinjiang Agricultural Sciences**, v.48, p.86-93, 2011.

XU, Z.; GUO, L.; WANG, D.; BI, Z.; FU, Z. Sampling, and analysis of airborne ammonia in workplaces of China. **Journal of Occupational Health**, v.62, p.1-8, 2020.

YANG, S.Y.; MA, C.C.M.; TENG, C.C.; HUANG, Y.W.; LIAO, S.H.; HUANG, Y.L.; TIEN, H.W.; LEE, T.M.; CHIOU, K.C. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, v.48, p.592–603, 2010.

YANG, W.; ZHU, A.; ZHANG, J. An inverse dispersion technique for the determination of ammonia emissions from urea-applied farmland. **Atmospheric Environment**, v.79, p.217-224, 2013.

YANG, Y.; ZHOU, C.; LI, N. Effects of conservation tillage practices on ammonia emissions from loess plateau rain-fed winter wheat fields. **Atmospheric Environment**, v.104, p. 59-68, 2015a.

YANG, Y.; LI, N. Effects of Ridge Tillage Practices on Reducing Ammonia Volatilization from Winter Wheat Fields in Southern Loess Plateau of China. **Research Journal of Environmental Sciences**, v.28, p.431-439, 2015b.

YANG, J.; JIAO, Y.; YANG, W.Z.; GU, P.; BAI, S.G.; LIU, L.J. Review of methods for determination of ammonia volatilization in farmland. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v.113, n°012022, p.1-9, 2018.

YAO, W.; CAO, B. Triggering wave-domain heat conduction in graphene. **Physics Letters A**, v.380, n°24, p.2105-2110, 2016a.

YAO, Y.; ZENG, X.; WANG, F.; SUN, R.; XU, J.; WONG, C.P. Significant Enhancement of Thermal Conductivity in Bioinspired Freestanding Boron Nitride Papers Filled with Graphene Oxide. **Chemistry of Materials**, v.80, p.1357–1359, 2016b.

YAVARI, F.; FARD, H.R.; PASHAYI, K.; RAFIEE, M.A.; ZAMIRI, A.; YU, Z.; OZISIK, R.; BORCATASCIUC, T.; KORATKAR, N. Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.115, p.8753–8758. 2011.

YIN, G.; ZHENG, Z.; WANG, H.; DU, Q.; ZHANG, H. Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.394, p.192-198, 2013.

YU, A.; RAMESH, P.; SUN, X.; BEKYAROVA, E.; ITKIS, M.E.; HADDON, R.C. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet—Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. **Advanced Materials**, v.20, p.4740–4744, 2010.

YU, J.; QIAN, R.; JIANG, P. Enhanced thermal conductivity for PVDF composites with a hybrid functionalized graphene sheet-nanodiamond filler. **Fibers and Polymers**, v.14, p.1317–1323, 2013.

YU, X.; CHEN, X.; CHEN, X.; ZHAO, X.; YU, X.; DING, X. Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film. **Organic electronics**, v.76, p.1-6, 2020.

ZHANG, C.; LI, X. Q.; SU, F. Effects of different fertilization and measurement methods on ammonia volatilization of summer maize in purple soil. **Journal of Agro-Environment Science**, v.35, p.1194-1201, 2016.

ZHAO, Y.; YUAN, M.; HUANG, X.; CHEN, F.; ZHANG, J. Quantification and evaluation of atmospheric ammonia emissions with different methods: a case study for the Yangtze River Delta region, China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 20, 4275–4294, 2020

ZHOU, K.; YANG, W.; TANG, G.; WANG, B.; JIANG, S.; HU, Y., GUI, Z. Comparative study on the thermal stability, flame retardancy and smoke suppression properties of polystyrene composites containing molybdenum disulfide and graphene. **RSC Advances**, v.3, p.25030-25040, 2013.

ZHU, Y.; YU, L.; WU, D.; LV, W.; WANG, L. A high-sensitivity graphene ammonia sensor via aerosol jet printing. **Sensors and Actuators A**, v. 318, p.1-10, 2021.

ZVYANGIN, A.A.; NENAKHOV, D.V.; KORCHAGINA, S.N.; SHAPOSNIK, A.V.; KOTOV,V.V.; YUKISH, V.A. Determination of ammonia in the air using piezoelectric resonance sensors coated with humic acids. **Journal of analytical chemistry**, v.65, n°4, p.414-417, 2010.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO

COSTA, J. B. S.; SILVA, F. A. O. ; TRINDADE, F. C. S. ; LAVORANTE, A.F. ; GOMES, D. F. ; FIGUEIREDO, J. F. D. ; PAIM, A. P. S. . Sensor film based on electrical resistance of graphene nanoplatelets and polystyrene (XGNP/PS): fabrication, characterization, and application. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, 2022.

J Mater Sci: Mater Electron

Sensor film based on electrical resistance of graphene nanoplatelets and polystyrene (XGNP/PS): fabrication, characterization, and application

Joicy Bianca de Souza Costa¹, Felipe de Andrade Oliveira Silva², Felipe Cunha da Silva Trindade¹, Andre´ Fernando Lavorante³, Daniel de Filgueiras Gomes⁴, Jose´ Fernando Dagnone Figueiredo², and Ana Paula Silveira Paim^{1,*}

¹ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Aníbal Fernandes, s/n, Recife, PE 50740-560, Brazil

² Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil

³ Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brazil

⁴ Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil

ABSTRACT

Received: 8 December 2021

Accepted: 9 May 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

The objective of this work was to develop a sensor based on variation of the electrical resistance of graphene-polystyrene sensor film (10.0% XGNP/PS (m/ m)) for the determination of ammonia gas in broiler manure samples. The proposed sensor was designed using a data acquisition system, a detection system, a sample compartment, and a detection cell. The characterization of the sensor film by RAMAN, TGA and MEV indicated the formation of a new material with improved thermal and electrical characteristics. From a full factorial design, the influence of four analysis factors on the variation of the electrical resistance of the XGNP/PS composite was studied to determine the best conditions for ammonia gas detection. The variables established were electrical voltage 0 V, time interval of the measurement step 200 s, time interval of the cleaning step 400 s, and sample volume 10 mL. Linear responses were obtained for concentrations of 5–30 mg L⁻¹ ($S = (10.643 \pm 0.201) + (0.219 \pm 0.013) \cdot C$, where S signal and C concentration in mg L⁻¹, $R = 0.996$) with detection and quantification limits of 0.046 mg L⁻¹ and 0.154 mg L⁻¹, respectively, and relative standard deviation (RSD) of 0.05% ($n = 3$, 15 mg L⁻¹ ammonia). The use of this proposed sensor is a simple, viable and versatile option, as it provides a sensitive and fast response at room temperature with low sample consumption.

Address correspondence to E-mail: ana.paim@ufpe.br

<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08409-0>

Published online: 26 May 2022

 Springer

1 Introduction

Ammonia is a dangerous atmospheric pollutant, extremely harmful to the environment, and to human and animal health [1, 2]. Ammonia emission can impair atmospheric visibility, as it causes the formation of particulate ammonium aerosols, produced from reactions with the gaseous phase of acids present in the air [3, 4]. Deposit of these gaseous aerosols contributes to soil acidification, surface water eutrophication and groundwater nitrification [4, 5]. Human exposure to ammonia is associated with respiratory and neurological irritation, which can cause immunological effects and even death [4]. As determined by United States Occupational Safety and Health Administration (OSHA), the maximum concentration of ammonia allowed in a workplace is 20 mg L⁻¹ for 8 h and the exposure limit is 35 mg L⁻¹ at maximum 15 min [6].

In poultry facilities, microbial decomposition of uric acid and undigested proteins present in bird excreta can form gaseous ammonia [7]. This gas poses a great risk to the health, performance, and welfare of the birds. Due to exposure to ammonia, the growth rate of birds and carcass quality can be reduced [8]. Gaseous ammonia is absorbed by birds into the distal airway mucus, causing inflammation of the animals' tracheal mucosa [9]. This impairs the transport of mucus and the elimination of dust particles and increases the occurrence of respiratory diseases in broiler chickens [8]. Besides respiratory diseases, exposure of broiler chickens to ammonia concentrations between 25 and 50 mg L⁻¹ for 14 days can cause eye damage, keratoconjunctivitis and other eye diseases [9]. Therefore, the monitoring and control of gaseous ammonia emission in manure produced in poultry houses is extremely necessary to avoid risk to the health of animals and poultry workers, as well as to reduce financial and environmental losses [8].

Graphene-based materials have high potential for application as ammonia detectors and have thus been studied recently as sensors [6, 10–14]. Graphene has a two-dimensional hexagonal structure with a large specific surface area, which allows full exposure of its atoms to analyte gas molecules. Consequently, graphene-based sensors

are very sensitive due to their adsorption of analyte gas molecules on the sensor surface [6, 11]. Another positive aspect of graphene-based materials is their intrinsically low electrical noise, a consequence of their crystalline structure [6].

Gas-sensitive polymeric films have been used as sensing elements due to their simplicity of synthesis, ease of use, low cost and operating parameters [15]. The combination of carbon nanoparticles with polymers can produce polymeric composites that have significant sensory gains, such as sensitivity and selectivity and low limits of detection and quantification [11, 16–18]. Due to the incorporation of graphene into the polymer matrix, electron movement is favoured, contributing to the adsorption of analytes and deprotonation of the composite surface [11, 16, 19]. Furthermore, a small addition of graphene can improve thermal stability and reduce the release of heat and toxic gases during combustion, producing safer polymeric materials [20]. Sensors based on graphene-polymer composites work based on the swelling process. When organic molecules adsorb into the hybrid material, the polymer part swells, reducing the number of electrical conduction paths in the composite and increasing the overall resistance of the sensor material [21].

The objective of this paper was to develop a sensor film based on graphene nanoplatelets and poly-styrene (10.0% XGNP/PS (m/m)) for the determination of ammonia, using an analysis system prototype which has as its response parameter the variation in electrical resistance signals. The variation in electrical resistance when the composite XGNP/PS was exposed to different concentrations of ammonia was observed. The sensor film was characterized by RAMAN, TGA and SEM and evidence of the formation of a new material with improved thermal and electrical characteristics was observed. The composition of the analysis system prototype consisted of a data acquisition system, a detection system, a sample compartment, and a detection cell. The system was applied to determine ammonia gas in broiler chicken manure samples.

2 Experimental

2.1 Reagents, solutions, and samples

All solutions used in this study were prepared with analytical grade reagents, and water from a Milli-Q system (Millipore Inc., Bedford, MA) with resistivity of 18 MX cm. The solutions prepared were stored in amber glass bottles

and kept away from light at 4 °C for at least 15 days. The samples were stored in amber glass bottles and kept at room temperature.

For the preparation of the composite, graphene nanoplatelets (XGNP) with particle size 5 μm , surface area 50–80 m^2/g (Aldrich Chemistry, USA) and GPPS-type polystyrene (Innova, Brazil) were used.

A stock solution of ammonia (100 mg L^{-1}) was prepared by diluting 0.80 mL of concentrated ammonium hydroxide (Química Moderna, Brazil) in 100 mL of deionized water. The working solutions were prepared daily from adequate dilutions of the stock solution with deionized water. The ammonia concentrations of the working solutions varied between 1.0 and 10.0 mg L^{-1} .

A broiler chicken manure sample was obtained from a poultry farm located in the city of Sousa, state of Paraíba, Brazil. The sample preparation was carried out through an adaptation of a microdiffusion method described in the literature [7]. The broiler chicken manure was weighed (50 g), and stored in a 250 mL beaker. The volatilized ammonia from the sample was trapped in a 100 mL beaker containing 30 mL of a sulfuric acid solution (4 mg L^{-1}). 30 mL of sodium hydroxide (4 mg L^{-1}) was placed in a 100 mL beaker to capture and prevent carbon dioxide interference. To prevent evaporation of the sample water, 15 mL of deionized water was placed in a 100 mL beaker. The containers containing sample, sulfuric acid, sodium hydroxide and water were placed inside a 2 L plastic container, which served as an incubator. The plastic container remained closed at 30 °C for two weeks. During the first week, the plastic container cover was removed daily for one minute to replenish the contents with oxygen and to maintain aerobic conditions; in the second week, the plastic container cover was removed for one minute every 2 days.

2.2 Preparation of the graphene nanoplatelets and polystyrene (XGNP/ PS) composite

The methodology used to preparation of the graphene nanoplatelets, and polystyrene

(XGNP/PS) composite was developed by the research group of the Applied Spectroanalytical Laboratory - DQF/ UFPE. The polymeric composite was prepared by dissolving 0.1 g of polystyrene (Innova, Brazil) in 5.0 mL chloroform (Quimex, Brazil). After 30 min of agitation, 0.0100 g of graphene nanoplatelets (Aldrich Chemistry, USA) was added. The mixture was stirred for 180 min to evaporate the solvent. The composite produced was deposited on an aluminium oxide/platinum substrate and remained at rest for 48 h. The XGNP/PS composite was obtained in the form of a black film and the final concentration of graphene nanoplatelets was 10.0% (m/m).

2.3 Characterization of the XGNP/PS composite

The analysis of vibrational modes was performed by Raman spectroscopy (iHR320 spectrometer, Horiba®), with objective lenses (10/1009) and incident laser (wavelength 671 nm). The thermogravimetric analysis curves (TGA) were obtained using simultaneous thermal analyser (TG STA 6000 TE, Perkin Elmer®) in a range from 25 to 700 °C, heating rate 10 °C min^{-1} , under an inert atmosphere (N_2) with a flow of 50 mL min^{-1} . The microstructural characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) using an electron microscope (Mira3, Tescan®). The samples were previously covered with a 20 nm gold film, under a current from 5 to 7 A, for 2 min, using a metallizer (2050-4, Caron®). Immediately after metallization, the samples were analysed under inert gas pressure (N_2) of 120 Pa, electron emission current of 136 μA and vacuum of $4.0 \cdot 10^{-8}$ Pa. The electrical resistivity of the XGNP/PS sensor was measured by a two-probe method using an electrometer (B2912A, Keysight®). For surface resistivity measurements, a rectangular XGNP/PS sensor sample was coated with a thin layer of gold. The electrical contact was made with a silver paste. The surface resistivity of the XGNP/PS sensor was measured for 15 s under 2 V alternating potential.

2.4 Apparatus

An electronic system was built to detect signals of variation in electrical resistance of the synthesized XGNP/PS composite. In the proposed electronic device, three direct-acting two-way piston valves (Burkert®) were used to direct the gas flow. The supply to these valves came through an adjustable DC power supply (Hikari®) with

voltage output of 20 V DC and current of 0.60 A DC. Silicone tubes with a diameter of 0.5 cm were used to compose the analytical path. The carrier gas used was synthetic air (White Martins®, Brazil).

The analysis cell was exhausted through a microventilator (Adda®) powered by an adjustable DC power supply (Hikari®) with voltage output of 5 V DC and current of 0.10 A DC. Four electrical switches (5V-10A, Liming/CPNET®) were connected to the microventilator and the valves to perform the function of the electromechanical switch. A microcontroller (Arduíno® Mega2560) was responsible for controlling the trigger valves and exhaust fan in the proposed system. The data acquisition control was performed by a minicomputer (Raspeberry pi®), through a program developed in Phyton 3.5.3 shell software (Phyton®). The measurements of electrical resistance variation of the XGNP/PS composite were carried out by a digital multimeter (34970A, Agilent®) and data processing was performed by a minicomputer (Raspeberry pi®).

2.5 Methodology

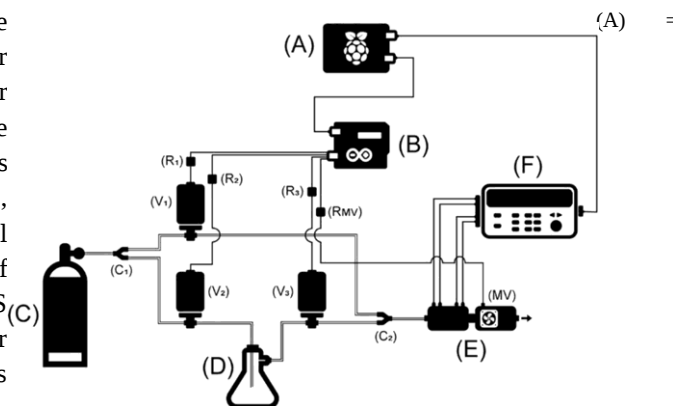
The analysis system diagram, shown in Fig. 1, was designed to carry out the ammonia gas determination procedure. The trigger valves and exhaust fan of the analysis system was controlled by the Arduino Mega 2560 (B) via the minicomputer (A), which was also responsible for processing the data obtained as recorded by the digital multimeter (F).

In the initial stabilization and cleaning steps, the valve (V_1) directs the gaseous flow directly to the analysis cell (E) and the microventilador (MV) removes the air from the analysis cell. In the measurement step, valves (V_2) and (V_3) are responsible for conducting the gaseous flow into the sample container and then to the analysis cell. During the measurement step, the microventilador (MV) remains off.

The first phase of the analysis was the initial stabilization step, where a continuous stream of synthetic air (C) was directed into the analysis cell (E) for 300 s. At this stage, only synthetic air flowed

through the analytical path. Subsequently, the measurement step was conducted with the direction of the synthetic air flow into the sample container (D). The sample was bubbled with synthetic air and the resulting air was directed to the analysis cell (E). After the measurement step, a cleaning step with synthetic air was carried out. In this step, the synthetic air was again directed directly into the analysis cell for complete exhaustion.

Fig. 1 Diagram of the proposed electronic device.



Minicomputer,
(B) = Arduino Mega 2560,
(C) = Carrier gas system,
(D) = Sample, (E) = Analysis cell,
(F) = digital multimeter,
(MV) = Microventilator,
 V_1 , V_2 , V_3 valves,
 R_1 , R_2 , R_3 , R_{MV} relays,
 C_1 and C_2 confluences.

The complete analysis cycle consisted of an initial stabilization step, followed by three measurement steps and three cleaning steps, which were carried out alternately. The response of the XGNP/PS sensor was based on the variations in electrical resistance during the measurement cycle. The order of activation of the electronic components of the proposed analysis system followed the operational sequence described in Table 1.

Table 1 Operational sequence of the analysis system for determination of ammonia gas

	V_1	V_2	V_3	MV
Initial stabilization	1	0	0	1
Measuring step	0	1	1	0
Cleaning step	1	0	0	1

V_1 , V_2 , V_3 valves, MV microventilator, 1: on; 0: off

2.6 Evaluation of the physical conditions of analysis

A full factorial design, with central point, was carried out to evaluate the influence of four analytical conditions of the variation of electrical resistance in the XGNP/PS composite. The variables were: electrical voltage (0, 2, and 4 V), time interval of the measurement step (100, 150, and 200 s), time interval of the cleaning step (200, 300, and 400 s), and sample volume (10, 20, and 30 mL). The analyzed response (dependent variable) was the variations in the electrical resistance signals of the XGNP/PS composite for ammonia gas. The factorial design was performed with a standard solution 100 mg L⁻¹ ammonia. The ammonia concentration of the standard solution was chosen from preliminary tests that indicated that the variations in the electrical resistance signals of the XGNP/PS composite would be enough to study the different levels of the independent variables.

2.7 Figures of merit

The analytical curve was constructed in the range from 5.0 to 30.0 mg L⁻¹ of ammonia. The correlation coefficient, detection and quantification limits and the relative standard deviation also were determined to evaluate the performance of the XGNP/PS sensor in the determination of ammonia gas.

3 Results and discussion

3.1 General aspects

The synthesized XGNP/PS composite is the key element of the proposed sensor system because the composite acts as an indicator element that changes its electrical resistance when it detects the presence of ammonia gas [15]. The variation of electrical resistance is measured and processed as an analytical response.

The detection mechanism of the XGNP/PS sensor is based on the p-p interaction between the XGNP/PS composite and the ammonia gas, which causes the electrical resistance of the XGNP/PS sensor. The change in the resistive response is observed due

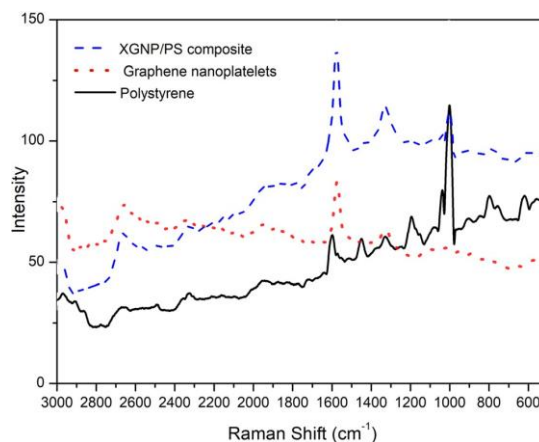
to the occurrence of physicochemical processes (adsorption/desorption) and electrochemical processes (oxidation/reduction) [6, 11, 22, 23].

When the XGNP/PS composite is exposed to ammonia gas, the ammonia molecules, which have an electron donating character, are physically adsorbed onto the surface of the composite. Consequently, electrons from the water adsorbed on the surface of the hybrid material are removed and the composite film is deprotonated. The adsorption of ammonia molecules in XGNP sensor superficies causes an increase in the electrical resistance of the nanocomposite. With the removal of the analyte and exposure of the hybrid material to air, the ammonium ions formed decompose into gaseous ammonia molecules, restoring the original level of the nanocomposite and decreasing the electrical resistance [11, 12, 23].

3.2 Characterization of the XGNP/PS composite

The structural characterization of the XGNP/PS was performed using Raman spectroscopy as is shown in Fig. 2. In the Raman spectrum of graphene nanoplatelets, the presence of peaks corresponding to the D band (1358 cm⁻¹), G band (1585 cm⁻¹) and G₀ band (2703 cm⁻¹) is observed. The multilayer nature of graphene nanoplatelets was evidenced by the strong presence of the G band and the weak presence of the G₀ band. When compared to the spectrum of graphene nanoplatelets, there is an increase in the D band of the XGNP/PS composite. As there was no decrease in the D and G bands in the XGNP/PS composite spectrum, it is not possible to state whether there was an increase in the number of graphene layers [6].

Fig. 2 Raman spectra of polystyrene, graphene nanoplatelets and XGNP/PS composite



Among the bands present in the Raman spectrum of polystyrene, the bands in the region of 1600cm^{-1} refer to the vibrations of the stretching of the double bonds of the aromatic ring. At approximately 1000cm^{-1} , there is a band referring to the expansion and contraction vibrations of the aromatic ring. In the region close to 800 cm^{-1} , there are bands referring to the vibrations of carbon–carbon bonds in the polymeric chain [24].

In the Raman spectrum of the XGNP/PS composite there are characteristic bands of graphene nanoplatelets and polystyrene. Bands that are signs of stretching, expansion, and contraction of the carbon–carbon bonds of the aromatic ring are registered, as well as the bands referring to the vibrations of the carbon–carbon bonds in the polymeric chain of the polystyrene matrix. The presence of D, G and G_0 bands, characteristic of graphene nanoplatelets, are also observed in the Raman spectrum of the XGNP/PS composite.

The TGA thermograms of polystyrene, graphene nanoplatelets and the XGNP/PS composite is shown in Fig. 3. In the TGA curves of polystyrene and XGNP/PS composite, a slight loss of mass is observed close to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, referring to the removal of physically adsorbed water on the surface of the materials. For pure polystyrene, between 300 and $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, polymer and composite decomposition

were observed, but the mass loss was higher for polymer than XGNP/PS. Graphene nanoplatelets have greater thermal stability compared to polystyrene and XGNP/PS. The incorporation of graphene nanoplatelets can delay the thermal decomposition of the composite polymer matrix owing to the physical barrier effect resulting from the interfacial interactions between composite components [20].

Fig. 3 TGA curves of polystyrene, graphene nanoplatelets and the XGNP/PS composite under inert atmosphere

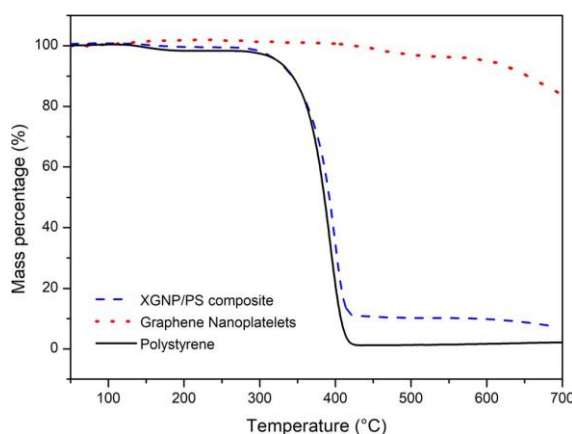


Table 2 presents the details of the data corresponding to the thermal decomposition behaviour of 5%, 10% and 50% (respectively $T^{-5\%}$, $T^{-10\%}$, $T^{-50\%}$) of the mass loss of materials. As can be observed, the thermal stability of the XGNP/PS

Table 2 TGA data of the temperature where 5%, 10%, and 50% mass loss of materials occurs and residual mass of the polystyrene and XGNP/PS composite

Sample	$T^{-5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T^{-10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T^{-50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Residual mass (%)
Polystyrene	323.3	342.7	385.0	1.5515
XGNP/PS composite	323.8	343.1	392.6	7.0799

$T^{-5\%}$, $T^{-10\%}$, and $T^{-50\%}$ correspond to 5%, 10%, and 50% of the mass loss of materials

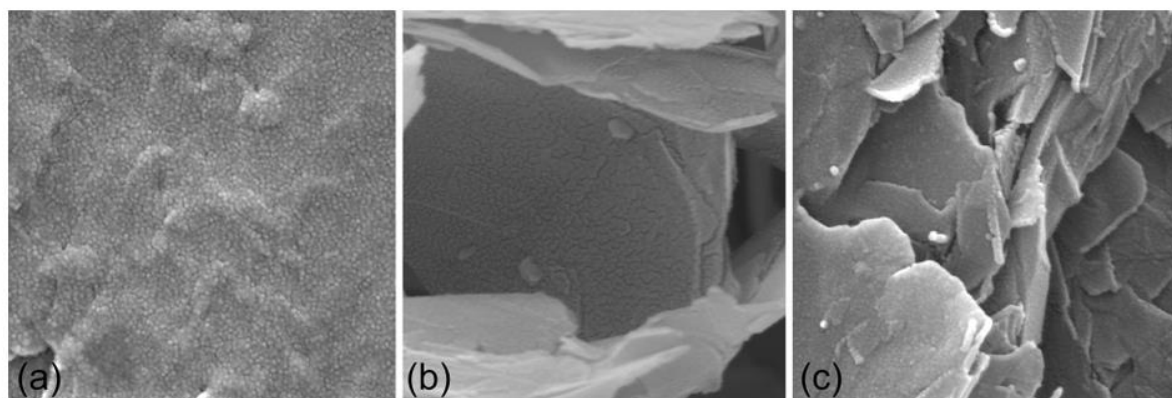


Fig. 4 SEM micrographs (9150,000) of polystyrene (a), graphene nanoplatelets (b), and XGNP/PS composite (c)

composite was slightly greater than that of the polystyrene. The 7.6 °C increase in $T^{-50\%}$ possibly occurred due to the physical barrier effect caused by the layers of graphene nanoplatelets, which retards the diffusion of heat and degradation products from the polymer matrix [20].

The morphological evaluation of the polystyrene surface showed numerous rounded particles, of similar sizes, forming a rough, continuous, and dense phase with several layers and agglomerations, as shown in Fig. 4a. In the case of graphene nanoplatelets, Fig. 4b, a surface formed by sparsely agglomerated lamellar structures with particles of different sizes, constituted a phase with many empty spaces. The morphological evaluation of the surface of the hybrid material (Fig. 4c) indicates that a similar coating of graphene nanoplatelets by polystyrene particles may have occurred, as the surface texture observed in the composite resembles the surface observed in polystyrene. The lamellar surface presents a very irregular rough appearance with cracks throughout the surface of the composite.

The electrical resistivity (ρ) of polystyrene described in the literature is $2.9 \times 10^{16} \Omega \text{ cm}$ [22], and the electrical resistivity (ρ) of the XGNP/PS composite measured was $3.44 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$. The drastic decrease in electrical resistivity observed is an indication of change in the electrical response of the composite, caused by the dispersion of graphene nanoplatelets in the polymeric matrix, which formed physical contacts within the composite, enabling electron tunnelling through the polymer [25].

3.3 Evaluation of the physical conditions of analysis

A 2^4 factorial design with 5 repetitions of the central point was performed. The levels of the independent variables studied were adopted from previous univariate studies. The study resulted in a total of 21 tests to evaluate how the sensor response was influenced by each factor studied.

The objective of the experimental design was to find the major variations in electrical resistance for each experiment. The results of the factorial design

and the chosen response are presented in Table 3 and the major value of variations in the electrical resistance is highlighted (16.4 Ω).

Table 3 Matrix of full factorial design of the ammonia gas determination and responses in variation of electrical resistance

Factors		(-)	(0)	(+)	
A	Electrical voltage (V)	0	2	4	
B	Time interval of the measuring step (s)	100	150	200	
C	Time interval of the cleaning step (s)	200	300	400	
D	Sample volume (mL)	10	20	30	
Experiment	A	B	C	D	Variations in the electrical resistance (Ω)
1	—	—	—	—	5.03
2	+	—	—	—	5.35
3	—	+	—	—	10.1
4	+	+	—	—	4.11
5	—	—	+	—	7.10
6	+	—	+	—	6.03
7	—	+	+	—	16.4
8	+	+	+	—	11.0
9	—	—	—	+	6.62
10	+	—	—	+	4.67
11	—	+	—	+	9.56
12	+	+	—	+	7.02
13	—	—	+	+	3.06
14	+	—	+	+	9.63
15	—	+	+	+	9.79
16	+	+	+	+	10.9
17	0	0	0	0	9.11
18	0	0	0	0	9.33
19	0	0	0	0	10.6
20	0	0	0	0	9.14
21	0	0	0	0	9.32

In this study, the application of electrical voltage (D) was related to the increase in temperature, based on Joule heating. The application of electrical voltage generates an increase in the current charge and, consequently, an increase in temperature [26].

Comparing the results, variations of electrical resistance ranged from 4.11 Ω (experiment 4) to 16.4 Ω (experiment 7). The electrical voltage of 4 V and the time interval of the cleaning step of 200 s (experiment 4) were the factors that influenced the results; experiment 7 was realized without electrical voltage and with cleaning step of 400 s.

The influence of factors on the response of the XGNP/PS sensor was analyzed by estimating the effects of the factors and their first and second order interactions.

The effects estimate values were calculated from the electrical resistance variation data related to the standard error of the effects, as described in Table 4. Most of the factors studied present a statistically significant main effect at 95% confidence, except for sample volume (D). In the case of the first order, the interaction between the factors electrical voltage (A) and duration of the measurement step, (B) was the only statistically significant interaction, at 95% confidence, but it induced a reduction in the response variation. For second order interactions, the greatest positive variation of sign of significant electrical resistance was obtained by the effect of the interaction between electrical voltage (A),

duration of the measurement step (B) and sample volume (D).

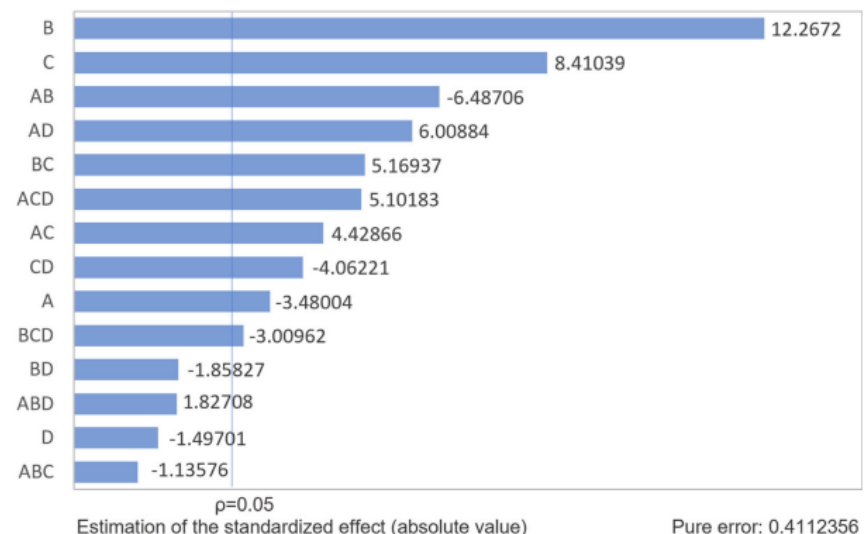
The Pareto chart shown in Fig. 5 contributes to understanding the effects of factors on the studied response at 95% confidence. The variations in the electrical resistance signals increase significantly when there is a change from the lower factor (-) to the higher factor (+) of the measurement step during (B) and during the cleaning step (C) factors; this indicates that, in this case, it is more appropriate to use longer periods of time.

As for the electrical voltage factor (A), the greater variations in response can be observed at the lower factor (-), as expected in the typical behaviour of graphene materials that have better electrical performance at room temperature.

Table 4 Estimate of effects and errors for factorial planning

	Estimate	Pure error
Global average	8.28619	0.139938
<i>Main effects</i>		
Electrical voltage (A)	- 1.11583	0.320638
Time interval of the measuring step (B)	3.93333	0.320638
Time interval of the cleaning step (C)	2.69667	0.320638
Sample volume (D)	- 0.48000	0.320638
<i>Effects of first order interactions</i>		
AB	- 2.08000	0.320638
AC	1.42000	0.320638
AD	1.92667	0.320638
BC	1.65750	0.320638
BD	- 0.59583	0.320638
CD	- 1.30250	0.320638
<i>Effects of second order interactions</i>		
ABC	- 0.36417	0.320638
ABD	0.58583	0.320638
ACD	1.63583	0.320638
BCD	- 0.96500	0.320638

Fig. 5 Pareto chart for interpreting the significance of effects at 95% confidence



The sample volume factor (D) has no significant effect on the response, so the lower factor (-) can be used, which contributes to savings in the consumption of reagents and samples. In view of these results, the best physical conditions established for the determination of ammonia gas with the XGNP/PS sensor are electrical voltage 0 V, length of time for the measurement step of 200 s, cleaning step duration of 400 s and sample volume of 10 mL.

3.4 Study of the XGNP/PS composite in the presence of ammonia gas

The exposure of broiler chickens to high concentrations of ammonia gas can damage their nervous, respiratory, and cardiovascular systems, affecting their behaviour, and impairing their growth and production performance [8]. Toxic effects from exposure to ammonia have also been reported in poultry workers, who can suffer respiratory infections and diseases of the brain, liver, heart, spleen, and kidney [27]. Therefore, the determination of gaseous ammonia in broiler chicken manure samples is important to reduce the impact of the effects of exposure to this pollutant of both animals and workers.

The interaction of the XGNP/PS composite with ammonia gas was evaluated as a promising chemical sensor for the determination of ammonia. An analytical curve was constructed from ammonia reference solutions with concentrations between 5.0 and 30.0 mg L⁻¹ to assess the linearity of the analytical system. The linear regression equation $S = (10.643 \pm 0.201) + (0.219 \pm 0.013) \cdot C$ (where S signal and C concentration in mg L⁻¹) and the linear correlation coefficient (R) of 0.996 were obtained.

A direct correlation pattern was observed up to the concentration of 30 mg L⁻¹ of ammonia, beyond which the XGNP/PS composite showed no additional significant change in electrical resistance, probably because the sensor was in a proton deficient condition [16]. This behaviour indicates that this sensor material can act as an analytical screening device.

The detection and quantification limits obtained were 0.046 mg L⁻¹ and 0.154 mg L⁻¹, respectively

and the relative standard deviation (RSD) of the 0.05% (n = 3, 15 mg L⁻¹ ammonia) was determined. Real samples of broiler chicken manure were analyzed using the XGNP/PS sensor and the ammonia concentration was 11.35 ± 3.8 mg L⁻¹. The total time of an analysis was 35 min, including initial stabilization, measurement, and cleaning steps.

4 Conclusions

An XGNP/PS composite based on polystyrene and graphene nanoplatelets was developed through a simple and low-cost methodology, involving reduced steps for the preparation and reagents. The characterization of this hybrid material indicated the formation of a new material with improved thermal and electrical characteristics.

The analysis system prototype proposed in this work is simple, versatile and can be used as a viable tool for the determination of gaseous ammonia in broiler chicken manure samples. Other types of samples can be studied using the proposed analysis system, provided necessary adaptations are made.

The influence of the physical factors of the analysis (voltage, exposure time, exhaust time and sample volume) was studied. The best physical conditions established for the determination of ammonia gas in the XGNP/PS sensor are electrical voltage 0 V, duration of the measurement step of 200 s, cleaning step duration of 400 s and sample volume of 10 mL.

The electrical resistance variation data of the XGNP/PS sensor indicated a sensitive and fast response at room temperature with low sample consumption.

Acknowledgements

This work was supported by FACEPE/NUQAAPE (APQ-0346-1.06/14), FACEPE (APQ-0557-1.06/15), Instituto Nacional de Tecnologias Analíticas Avancadas - INCTAA (CNPq grant 465768/2014-8, FAPESP grant 2014/50951-4), and Research fellowships and scholarships granted by CNPq (Proc. 307397/2018-1 and Proc. 142375/2018-7). The English text of this paper has been revised by Sidney Pratt, Canadian, MAT (The Johns Hopkins University), RSAdip - TESL (Cambridge University).

Author contribution

JBSC: conceptualization, methodology, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing original draft,

visualization; FAOS: methodology, formal analysis; FCST: methodology, validation, formal analysis, investigation, data curation; AFL: writing—review and editing, visualization; DFG: conceptualization, methodology, validation, investigation; JFDF: conceptualization, analyse data, writing—review and editing; APSP: resources, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration, funding acquisition.

Data availability

All data generated or analysed during this study are included in this published article.

Declarations

Conflict of interest: The authors declared no potential conflicts of interest.

Ethical approval: Not applicable.

Research involved in human and animal rights: This work does not involve human participants and/ or animals.

References

1. Y. Jia, L. Chen, H. Yu, Y. Zhang, F. Dong, Graphene oxide/ polystyrene composite nanofibers on quartz crystal microbalance electrode for the ammonia detection. *RSC Adv.* (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA04890G>
2. X. Yu, X. Chen, X. Zhao, X. Yu, X. Ding, Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film. *Org. Electron.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105413>
3. J. Jiang, D.S. Stevenson, A. Uwizye, G. Tempio, M.A. Sutton, A climate-dependent global model of ammonia emissions from chicken farming. *Biogeosciences* (2021). <https://doi.org/10.5194/bg-18-135-2021>
4. D. Huang, H. Guo, Toxic gas and respirable dust concentrations and emissions from broiler and cage-layer barns in the Canadian Prairies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08635-1>
5. Y. Zhao, M. Yuan, X. Huang, F. Chen, J. Zhang, Quantification and evaluation of atmospheric ammonia emissions with different methods: a case study for the Yangtze River Delta region, China. *Atmos. Chem. Phys.* (2020). <https://doi.org/10.5194/acp-20-4275-2020>
6. Y. Zhu, L. Yu, D. Wu, W. Lv, L. Wang, A high-sensitivity graphene ammonia sensor via aerosol jet printing. *Sens. Actuators A* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112434>
7. J.E. Mowrer, P. Sedlacek, J. Kim, C. Ritz, W.K. Kim, Supplementation of nitro compounds in broiler chicken diets: effects on bird performance, ammonia volatilization and nitrogen retention in broiler manure. *J. Environ. Sci. Health B* (2016). <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1092835>
8. T. Hofmann, S.S. Schmucker, W. Bessei, M. Grashorn, V. Stefanski, Impact of housing environment on the immune system in chickens: a review. *Animals* (2020). <https://doi.org/10.3390/ani10071138>
9. A. Constantino, E. Fabrizio, A. Villagra, F. Estelles, S. Calvet, The reduction of gas concentrations in broiler houses through ventilation: Assessment of the thermal and electrical energy consumption. *Biosyst. Eng.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2020.01.002>
10. V.T. Doung, C.T. Nguyen, H.B. Luong, D.C. Nguyen, H.L. Nguyen, Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/WO₃ nanocomposite and effect of humidity. *Solid State Sci.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106534>
11. F.A. Tabr, F. Salehiravesh, H. Adelnia, J.N. Gavvani, M. Mahyari, High sensitivity ammonia detection using metal nanoparticles decorated on graphene microporous frameworks/polyaniline hybrid. *Talanta* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.060>
12. D. Kwak, Y. Lei, R. Maric, Ammonia gas sensor: a comprehensive review. *Talanta* (2019).

- <https://doi.org/10.1016/j.ta.lanta.2019.06.034>
13. S.M.M. Zanjani, M.M. Sadegui, M. Holt, S.F. Chowdhury, L. Tao, D. Akinwande, Enhanced sensitivity of graphene ammonia gas sensors using molecular doping. *Appl. Phys. Lett.* (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4940128>
 14. A. Pistone, A. Piperno, D. Iannazzo, N. Donato, M. Latino, D. Spadaro, G. Neri, Fe₃O₄-MWCNT PhCOOH composites for ammonia resistive sensors. *Sens. Actuators B* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.027>
 15. B. Tsizh, O. Aksimentyeva, Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline. *Sens. Actuators A* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112273>
 16. S. Sharma, S. Hussain, S. Shingh, S.S. Islam, MWCNT- conducting polymer composite-based ammonia gas sensor: a new approach for complete recovery process. *Sens. Actuators B* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.050>
 17. G. Tigari, J.G. Manjunatha, A surfactant enhanced novel pencil graphite and carbon nanotube composite paste material as an effective electrochemical sensor for determination of riboflavin. *J. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.11.001>
 18. G. Tigari, J.G. Manjunatha, Electrochemical preparation of poly(arginine)-modified carbon nanotube paste electrode and its application for the determination of pyridoxine in the presence of riboflavin: an electroanalytical approach. *J. Anal. Test.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s41664-019-00116-w>
 19. H. Chang, H. Wu, Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.* (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ee42518e>
 20. K. Zhou, W. Yang, G. Tang, B. Wang, S. Jiang, Y. Hu, Z. Gui, Comparative study on the thermal stability, flame retardancy and smoke suppression properties of polystyrene composites containing molybdenum disulfide and graphene. *RSC Adv.* (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ra43297a>
 21. M. Wang, X. Duan, Y. Xu, X. Duan, Functional three-dimensional graphene/polymer composites. *ACS Nano* (2016). <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03349>
 22. A. Kaur, R. Kumar, Sensing of ammonia at room temperature by polypyrrole-tin oxide nanostructures: investigation by Kelvin probe force microscopy. *Sens. Actuators A* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.004>
 23. S. Navale, M. Shahbaz, A. Mirzaei, S.S. Kim, H.W. Kim, Effect of Ag addition on the gas-sensing properties of nanostructured resistive-based gas sensors: an overview. *Sensors* (2021). <https://doi.org/10.3390/s21196454>
 24. American Society for Testing and Materials, ASTM E1840: Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration, West Conshohocken, PA (2007)
 25. Z. Wang, M. Lua, H. Li, X. Guo, SWNTs-polystyrene composites preparations and electrical properties research. *Mater. Chem. Phys.* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matchem.2005.12.008>
 26. C. Zhang, K. Kaneki, T. Mizutani, Temperature increase and charging current in polyethylene film during application of high voltage. *Appl. Phys. Lett.* (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1421625>
 27. S.W.A. Shah, D. Chen, J. Zhang, Y. Liu, M. Ishfaq, Y. Tang, X. Teng, The effect of ammonia exposure on energy metabolism and mitochondrial dynamic proteins in chicken thymus: through oxidative stress, apoptosis, and autophagy. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111413>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.