

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nayton Claudinei Vicentini

**Influência da Composição Química do Óxido de Grafeno nas Propriedades de
Detecção de Sensores de Umidade**

2025
Juiz de Fora

Nayton Claudinei Vicentini

**Influência da Composição Química do Óxido de Grafeno nas Propriedades de
Detecção de Sensores de Umidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

2025
Juiz de Fora

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vicentini, Nayton Claduinei.

Influência da Composição Química do Óxido de Grafeno nas Propriedades de Detecção de Sensores de Umidade / Nayton Claduinei Vicentini. -- 2025.

117 f. : il.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto

de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Óxido de Grafeno. 2. Grupos Funcionais Oxigenados. 3. Mecanismo de Grotthuss. 4. Condutividade Protônica. 5. Sensor de Umidade. I. Quirino, Welber Gianini, orient. II. Título.

Nayton Claudinei Vicentini

Influência da Composição Química do Óxido de Grafeno nas Propriedades de Detecção de Sensores de Umidade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 12 de dezembro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Marco Cremona
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Cristiano Legnani
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 10/12/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino, Professor(a)**, em 15/12/2025, às 14:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Marco Cremona, Usuário Externo**, em 15/12/2025, às 14:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Legnani, Professor(a)**, em 15/12/2025, às 14:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Ivan Helmuth Bechtold, Usuário Externo**, em 15/12/2025, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Servidor(a)**, em 18/12/2025, às 13:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

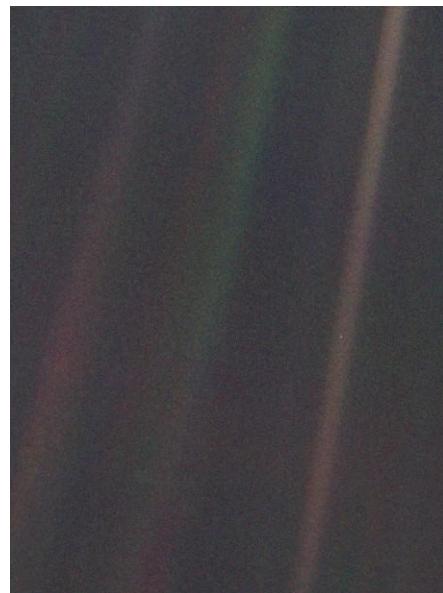


A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2787482** e o código CRC **3F88261D**.

O “Pálido Ponto Azul” é uma fotografia da Terra tirada pela sonda Voyager 1 em 14 de fevereiro de 1990, a cerca de seis bilhões de quilômetros de distância. Na imagem, o planeta aparece menor que um pixel, perdido na imensidão do espaço. A foto foi feita a pedido do astrônomo Carl Sagan, pouco depois de a missão principal da sonda ter sido concluída.

Reflexões de Carl Sagan acerca da fotografia.

“Olhem de novo esse ponto. É aqui, é a nossa casa, somos nós. Nele, todos a quem ama, todos a quem conhece, qualquer um sobre quem você ouviu falar, cada ser humano que já existiu, viveram as suas vidas. O conjunto da nossa alegria e nosso sofrimento, milhares de religiões, ideologias e doutrinas econômicas confiantes, cada caçador e coleitor, cada herói e covarde, cada criador e destruidor da civilização, cada rei e camponês, cada jovem casal de namorados, cada mãe e pai, criança cheia de esperança, inventor e explorador, cada professor de ética, cada político corrupto, cada "superestrela", cada "líder supremo", cada santo e pecador na história da nossa espécie viveu ali - em um grão de pó suspenso num raio de sol.



A Terra é um cenário muito pequeno numa vasta arena cósmica. Pense nos rios de sangue derramados por todos aqueles generais e imperadores, para que, na sua glória e triunfo, pudessem ser senhores momentâneos de uma fração de um ponto. Pense nas crueldades sem fim infligidas pelos moradores de um canto deste pixel aos praticamente indistinguíveis moradores de algum outro canto, quão frequentes seus desentendimentos, quão ávidos de matar uns aos outros, quão veementes os seus ódios.

As nossas posturas, a nossa suposta auto importância, a ilusão de termos qualquer posição de privilégio no Universo, são desafiadas por este pontinho de luz pálida. O nosso planeta é um grão solitário na imensa escuridão cósmica que nos cerca. Na nossa obscuridade, em toda esta vastidão, não há indícios de que vá chegar ajuda de outro lugar para nos salvar de nós próprios.

A Terra é o único mundo conhecido, até hoje, que abriga vida. Não há outro lugar, pelo menos no futuro próximo, para onde a nossa espécie possa emigrar. Visitar, sim. Assentar-se, ainda não. Gostemos ou não, a Terra é onde temos de ficar por enquanto.

Já foi dito que astronomia é uma experiência de humildade e criadora de caráter. Não há, talvez, melhor demonstração da tola presunção humana do que esta imagem distante do nosso minúsculo mundo. Para mim, destaca a nossa responsabilidade de sermos mais amáveis uns com os outros, e para preservarmos e protegermos o “pálido ponto azul”, o único lar que conhecemos até hoje.”

SAGAN, Carl. Pálido ponto azul: uma visão do futuro da humanidade no espaço.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, certamente foi Ele que colocou pessoas tão especiais no meu caminho. Agradeço também por ter vivido fases difíceis; elas foram indispensáveis para o meu crescimento.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Welber Gianini Quirino, por toda a dedicação, paciência e apoio ao longo desta jornada. Pelo incentivo constante à pesquisa e pela confiança no meu trabalho, que foram fundamentais para meu crescimento científico. Foram anos de trabalhos conjunto durante o meu mestrado e doutorado, e apesar das intempéries da vida e da pós-graduação tivemos uma relação tranquila tanto âmbito profissional quanto no pessoal.

Agradeço aos professores do Grupo NANO Indhira Maciel, Benjamin Fragneaud, Cristiano Legnani, pela amizade, apoio, ensinamentos e dedicação ao laboratório. Sou grato por cada momento no laboratório, desde a cobrança de uma escrita rigorosa até as tentativas (às vezes desastrosas, divertidas e estressantes) de desmontar e arrumar equipamentos. Aprendi muito com vocês, e levarei esses aprendizados e memórias comigo para sempre.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus amigos do Grupo NANO Alaor Diniz, Alessandro Lima, Anne Fernandes, Camila Tavares, Fábio Maia, Giovanni Romeu, Iuri Machado, Jefferson Martins, Letícia Ildefonso, Marina Totti, Pedro Stroppa e Yago. Aos amigos da química Álvaro Cagnin, Flavia Marques, Gabriela Oliveira, Hudson Silva, Linus Pauling, Paulo Toledo, Rafael Oliveira e William Martini. Em especial agradeço ao Rafael Oliveira, que também contribuiu com a análise.

Alessandro H. Lima, este trabalho só foi possível porque, antes de tudo, você sonhou e tornou realidade a síntese de três óxidos de grafeno, que foram e continuam sendo fundamentais não apenas para esta pesquisa, mas também para o grupo NANO. Mais do que a contribuição científica, sou grato pelo incentivo e, principalmente, pela amizade que tornaram essa jornada muito leve e especial.

Giovanni Romeu, Giovanni Romeu, o meu malvado favorito, foi simplesmente incrível dividir o Doutorado com você. Entre risadas, angústias e até uns momentos de pura loucura, o que mais marcou foi a parceria e a amizade.

À professora Dra. Joyce R. de Araújo e Dra. Sanair M. S. Palheta, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) pela ajuda com as medidas e tratamentos dos dados de XPS. Todas as análises foram importantes, mas essa era indispensável.

Para meu querido Pedro Henrique, que partiu antes de conhecer este mundo: papai e mamãe te amam profundamente.

À minha esposa, Roselaine S. Castro, pela paciência, apoio incondicional e companheirismo em todos os momentos. Enfrentar este longo e desafiador processo, tornou-se mais leve e gratificante com sua presença ao meu lado. Agradeço pelo incentivo diário, pela compreensão nas minhas ausências e por acreditar em mim mesmo quando as dificuldades pareciam maiores. Este trabalho também é fruto do seu amor e da sua dedicação.

Aos meus pais Claudenice Vicentini e Antônio G. Ferreira e à minha irmã Nayana Vicentini, pelo apoio e esforço na minha criação e educação. Vocês foram meu alicerce durante todo a minha trajetória acadêmica. À minha coroa, que foi mãe e também pai, dedico este trabalho como reflexo do seu amor incondicional. Cada conquista aqui alcançada nasceu da sua dedicação, do seu cuidado incansável e das renúncias feitas ao longo da minha caminhada. Tudo o que sou e construí carrega a marca da sua força e do seu carinho infinito. Ao meu sobrinho Lucas Aromatis, pela alegria e pelo afeto que trouxe à nossa família, cujo carisma reflete tão bem a nossa essência.

Expresso minha gratidão ao Instituto de Ciências Exatas (ICE), ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-graduação em Física da UFJF, bem como a seus professores, técnicos, funcionários de laboratório e colaboradores terceirizados, cujo empenho foi fundamental para a concretização deste doutorado. Sou igualmente grato à Universidade Federal de Juiz de Fora pela oportunidade de desenvolver parte da minha trajetória acadêmica em um ambiente tão marcante e enriquecedor.

À minha família Vicentini, pela união e amor, seja em momentos de alegrias ou de tristeza.

E principalmente, agradeço aos órgãos de fomento, sem eles não seria possível a realização desta pesquisa: CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP e INEO.

Sumário

Resumo	10
Abstract.....	11
Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	16
Lista de Publicações	17
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	18
1. Introdução.....	19
2. Técnicas Experimentais.....	25
2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	25
2.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-VIS)	29
2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	33
2.4 Difração de Raios X (XRD)	38
2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman	40
2.6 Aspectos Fundamentais da Umidade Relativa e do Desempenho de Sensores de Umidade.....	43
2.6.1 Umidade Relativa (RH)	43
2.6.2 Medidas de Corrente e Tensão (I–V)	46
2.6.3 Sensibilidade e Linearidade.....	50
2.6.4 Histerese	53
2.6.5 Tempo de Resposta e Tempo de Recuperação	54
2.7 Princípio de Funcionamento dos Sensores de Umidade.....	56
3. Procedimentos Experimentais	61
3.1 Síntese do Óxido de Grafeno.....	61
3.1.1 Síntese do Óxido de Grafeno I (GO-I)	62
3.1.2 Síntese do Óxido de Grafeno II (GO-II).....	65
3.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno III (GO-III)	68
3.2 Fabricação dos Sensores de Umidade	69
3.3 Caracterizações Estruturais e Elétricas do Óxido de Grafeno	71
4. Resultados e Discussões	73
4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	73
4.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	75
4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	79
4.4 Difração de Raios X (XRD)	80
4.5 Espectroscopia Raman.....	82

4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)	85
4.7	Propriedades de Detecção dos Sensores de Umidade	88
4.7.1	Natureza Elétrica (tipo <i>n</i> ou <i>p</i>) e Sensibilidade	88
4.7.2	Análise da Histerese e da Resposta Dinâmica.....	94
5.	Conclusões.....	98
	Referências Bibliográficas.....	99

Resumo

O óxido de grafeno (GO), um nanomaterial de carbono bidimensional com estrutura altamente funcionalizada e defeituosa, tem despertado grande interesse para o desenvolvimento de sensores de umidade relativa (RH) em razão da presença abundante de grupos oxigenados (OFGs) em sua estrutura. As características do GO como o grau de oxidação, o tamanho dos flocos, os defeitos no plano basal e a composição química influenciam diretamente nas suas propriedades de deteção. Neste estudo, foram analisados sensores resistivos de RH fabricados com três variações de GO (GO-I, GO-II e GO-III), obtidas por diferentes modificações do método de Hummers, resultando em distintas distribuições de grupos funcionais e níveis de desordem estrutural. As amostras de GO foram amplamente caracterizadas por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, FTIR, Raman, XPS), morfológicas (MEV e AFM), estruturais (DRX) e elétricas, permitindo a correlação entre estrutura, OFGs e desempenho sensorial. Os dispositivos foram fabricados por deposição de suspensões de GO sobre eletrodos interdigitados (IDEs) de alumínio termicamente evaporados sobre substratos de vidro. Entre os sensores analisados, o dispositivo baseado em GO-II apresentou o melhor desempenho, com sensibilidade de $2113 \pm 2\%$, superando o baseado em GO-I ($1592 \pm 1\%$) e GO-III ($388,1 \pm 0,1\%$). Todos os sensores demonstraram tempos de resposta e recuperação rápidos, na ordem de 2 e 3 segundos, respectivamente. Os resultados indicam que a elevada concentração de OFGs altamente polares, como grupos carbonila e hidroxila, juntamente com defeitos estruturais permanentes no GO-II, foi determinante para a melhora significativa na resposta à umidade. Além disso, os sensores podem operar com baixa tensão (0,1 V) e apresentam elevada linearidade (>95), evidenciando seu potencial para aplicações em sistemas que demandam tanto economia de energia quanto medições precisas.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno; Grupos Funcionais Oxigenados; Mecanismo de Grotthuss; Condutividade Protônica; Sensor de Umidade.

Abstract

Graphene oxide (GO), a two-dimensional carbon nanomaterial with a highly functionalized and defect-free structure, has attracted great interest for the development of relative humidity (RH) sensors due to the abundant presence of oxygenated groups (OFGs) in its structure. GO characteristics, such as degree of oxidation, flake size, basal plane defects, and chemical composition, directly influence its sensing properties. In this study, resistive RH sensors fabricated with three GO variations (GO-I, GO-II, and GO-III) were analyzed. These sensors were obtained by different modifications of the Hummers method, resulting in distinct functional group distributions and levels of structural disorder. The GO samples were extensively characterized by spectroscopic (UV-Vis, FTIR, Raman, XPS), morphological (SEM and AFM), structural (XRD), and electrical techniques, allowing the correlation between structure, OFGs, and sensory performance. The devices were fabricated by depositing GO suspensions onto thermally evaporated aluminum interdigitated electrodes (IDEs) on glass substrates. Among the sensors analyzed, the GO-II-based device showed the best performance, with a sensitivity of $2113 \pm 2\%$, surpassing that based on GO-I ($1592 \pm 1\%$) and GO-III ($388.1 \pm 0.1\%$). All sensors demonstrated fast response and recovery times, on the order of 2 and 3 seconds, respectively. The results indicate that the high concentration of highly polar OFGs, such as carbonyl and hydroxyl groups, together with permanent structural defects in GO-II, was decisive for the significant improvement in the humidity response. Furthermore, the sensors can operate at low voltage (0.1 V) and exhibit high linearity (>95), highlighting their potential for applications in systems that demand both energy savings and accurate measurements.

Keywords: Graphene Oxide; Oxygenated Functional Groups; Grotthuss Mechanism; Proton Conductivity; Humidity Sensor.

Lista de Figuras

Figura 1: Áreas de aplicação de sensores de umidade, incluindo setores industriais, ambientais, de saúde, cosméticos, meteorológicos e pesquisas científicas. Figura produzida pelo próprio autor.	19
Figura 2: Diagrama esquemático mostrando o processo de emissão XPS para um átomo. A incidência dos raios X (fóton) e sua interação com o elétron 1s causa a ejeção do fotoelétron. O fotoelétron segue o caminho pelo analisador de energia hemisférico eletrostático até ser detectado. Figura produzida pelo próprio autor.	26
Figura 3: Representação esquemática de uma medida num espectrômetro de absorção no ultravioleta-visível. Figura produzida pelo próprio autor.	30
Figura 4: Esquema ilustrativo das transições eletrônicas na região ultravioleta-visível. Figura produzida pelo próprio autor.	31
Figura 5: Representação dos tipos de vibrações moleculares. Em (a) está representando as	
	35
Figura 6: Esquema ilustrativo de uma medida realizada num espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier. Figura produzida pelo próprio autor.	37
Figura 7: Diagrama ilustrando o fenômeno de difração que ocorre em uma rede cristalina. Duas ondas em fase, são refletidas pelos átomos A e B de um cristal, onde a distância entre seus planos atómicos é d . Para que as ondas permaneçam em fase após a reflexão, o comprimento do percurso CBD precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($n\lambda$). As distâncias CB e BD são iguais e correspondem a $d\text{sen}(\theta)$, levando à relação $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$. Para valores não inteiros de n há interferência destrutiva, cancelando as ondas refletidas. Figura produzida pelo próprio autor.	39
Figura 8: Esquema do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico da luz (Stokes e anti-Stokes). A luz com frequência incidente ω_i é espalhada inelasticamente com frequência $\omega_i - \omega$ (Stokes) e $\omega_i + \omega$ (anti-Stokes). Figura produzida pelo próprio autor.	40
Figura 9: A pressão de vapor dos líquidos aumenta acentuadamente com a temperatura, como ilustrado para o dietil-éter (vermelho), etanol (azul), benzeno (verde) e água (laranja).	

O ponto de ebulação normal corresponde à temperatura em que a pressão de vapor atinge 1 atm (101,325 kPa). Nota-se que a curva do etanol, cujo calor latente de vaporização é maior que a do benzeno, cresce mais rapidamente, em conformidade com a equação de Clausius-Clapeyron. O diagrama à direita destaca a variação da pressão de vapor da água nas proximidades de seu ponto de ebulação normal. Figura retirada de Peter Atkins.¹⁸⁴ ..45

Figura 10: Medidas de corrente versus tensão (I–V) em dispositivos. Em (a) representação esquemática de um sensor baseado em GO submetido a uma tensão de para obtenção da curva I–V, destacando o papel do mecanismo de salto de prótons (Grotthuss); (b) Curva I–V com comportamento ôhmico, caracterizado por uma resposta linear; (c) Curva I–V não ôhmica, indicando que o transporte de carga é dependente da tensão aplicada e (d) Conjuntos de curvas I–V obtidas em diferentes RH, evidenciando a sensibilidade elétrica do sensor à variação da umidade. Figura produzida pelo próprio autor.....49

Figura 11: Comportamento de um sensor resistivo frente à RH do ar. (a) Curva experimental representando a variação da resistência elétrica do sensor em função da umidade relativa (%RH), destacando o cálculo da sensibilidade (S), definida como a razão entre a variação de resistência (ΔR) e a variação de umidade (ΔRH). (b) Ajuste linear dos dados experimentais, com equação da reta e parâmetros estatísticos (coeficiente angular e coeficiente de determinação R^2). A sensibilidade do sensor corresponde ao coeficiente angular da reta ajustada, expressa em $\Omega/\%RH$. Figura produzida pelo próprio autor.51

Figura 12: (a) Variação da resistência elétrica do sensor durante os ciclos de adsorção e dessorção em diferentes níveis de RH, evidenciando o comportamento de histerese. (b) Histerese relativa (%) em função da RH, com máximo de 16,52% em 50% RH. Figura produzida pelo próprio autor.54

Figura 13: Resposta típica de um sensor de umidade do tipo- n à exposição cíclica de vapor d'água, mostrando a variação da resistência elétrica (Ω) em função do tempo (s). As regiões sombreadas em azul e rosa correspondem, respectivamente, às fases de adsorção (exposição a maior RH) e dessorção (exposição a menor RH). O $\tau_{res} = 2,8\text{ s}$ e o $\tau_{rec} = 4,2\text{ s}$ refletem a rapidez do sensor em cada uma dessas etapas. Figura produzida pelo próprio autor.55

Figura 14: Mecanismo de detecção de moléculas de água adsorvidas no filme de GO em (a) baixa (b) média e (c) alta RH. Figura produzida pelo próprio autor.....58

Figura 15: Diagrama esquemático das condições de oxidação destacando o tempo de reação e os agentes químicos oxidantes usados para preparar o GO-I, GO-II e GO-III com diferentes graus de oxidação por meio de variações no método de Hummers. Figura produzida pelo próprio autor.	62
Figura 16: Síntese do GO-I. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) reação submetida a 40 °C; (c) após adição de 300 ml água; (d) solução diluída após inserção de H ₂ O ₂ ; e (e) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.	64
Figura 17: Síntese do GO-II. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) solução após 24 horas de reação; (c) solução submetida a 120 horas de agitação contínua à temperatura ambiente; (d) solução diluída em H ₂ SO ₄ a 5 wt%, sob agitação mecânica contínua e mantida a aproximadamente 80 °C; (e) a solução resultante após 3 horas do início da segunda etapa de oxidação; e (f) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.	66
Figura 18: Mecanismos relacionados à quebra oxidativa das ligações C=C durante a segunda etapa de oxidação, mediada pela formação do éster cíclico de manganato. Na parte superior, é ilustrada a formação de dois grupos carbonila como resultado da quebra da ligação C=C. Já na parte inferior, observa-se a formação de uma carboxila e de uma carbonila. Apesar de não estar representado na figura, também ocorre a liberação de MnO ₂ . Figura extraída e adaptada de Kang et al. ²⁴²	67
Figura 19: Síntese do GO-III. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) reação em agitamento submetida a 35 °C; (c) solução após 2h30min de reação; (d) fim do processo de oxidação após inserção de 10 ml H ₂ O ₂ ; e (e) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.	69
Figura 20: Representação esquemática das etapas realizadas para preparar os sensores de umidade baseados em GOs. Em (a) Glovebox da MBRAUN com sistema de deposição por sputtering e evaporação térmica resistiva (b) câmara de evaporação térmica (c) painel de controle e monitoramento dos processos de deposição – IFICON SQC-310C (d) cadinho de alumínio em alta temperatura (e) máscara para deposição do eletrodo interdigitado de Al, (f) eletrodo interditado (g) óxido de grafeno (h) deposição por drop-casting do GO e (i) sensor finalizado	70

Figura 21: Aparato experimental montado para as medições elétricas contendo as soluções salinas saturadas, potenciómetro e o sensor.....	72
Figura 22: (a) Espectros de levantamento XPS de GO-I, GO-II e GO-III, mostrando picos característicos correspondentes aos estados de ligação de carbono (C 1s) e oxigênio (O 1s) e (b-d) espectros XPS deconvoluídos de C 1s de GO-I, GO-II e GO-III, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor.....	74
Figura 23: (a) Espectros de absorção UV-VIS das dispersões aquosas do GO-I, GO-II e GO-III e (b) seus respectivos espectros normalizados. Os espectros foram obtidos a partir de 80 μ L da dispersão de GO (1 mg/mL) diluídos e homogeneizados em 3 mL de água desionizada, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Os espectros apresentados correspondem à média de dez medições. Figura produzida pelo próprio autor.	77
Figura 24: Gráficos de Tauc empregados para a determinação do band gap óptico correspondente a cada amostra. Os espectros apresentados correspondem à média de dez medições. Figura produzida pelo próprio autor.....	78
Figura 25: Espectros de transmitância FTIR das amostras de GO-I, GO-II e GO-III, evidenciando bandas características de vibração dos OFGs presentes no GO. Figura produzida pelo próprio autor.	79
Figura 26: Padrão de difração de raios X de (a) precursores de grafite em flocos e em pó e (b) GO-I, GO-II e GO-III preparados. O destaque no gráfico à direita apresenta um esquema de um anel hexagonal de carbono, indicando os átomos C ₁ , C ₂ e C ₃ . A seta preta representa o comprimento de ligação, que, em uma célula ideal de grafeno, é igual a 2,46 Å. Figura produzida pelo próprio autor.....	81
Figura 27: Espectros Raman normalizados em relação à intensidade máxima da banda G para (a) grafite em flocos e em pó e (b) filmes das amostras de GO-I, GO-II e GO-III. As medidas foram realizadas utilizando laser com 532 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm ⁻¹ . Figura produzida pelo próprio autor.....	84
Figura 28: Imagens de MEV das superfícies dos IDEs recobertos com GO: (a) vista geral dos IDEs com filme de GO (escala de 200 μ m); (b-d) detalhes morfológicos dos filmes de	

GO-I, GO-II e GO-III depositados sobre os IDEs (escala de 100 μm). Figura produzida pelo próprio autor. 86

Figura 29: Imagens topográficas AFM e de perfil de superfície 3D de filmes GO-I, GO-II e GO-III, adquiridas em uma área de varredura de 30 μm^2 . Figura produzida pelo próprio autor. 87

Figura 30: Características de corrente-tensão (I-V) de sensores de umidade baseados em GOs em uma faixa de 11% a 75% de RH (a) GO-I, (b) GO-II, (c) GO-III e (d) a região ôhmica de GOs sob 11% de RH. Figura produzida pelo próprio autor. 90

Figura 31: Logaritmo da resistência como uma função da RH dos sensores baseados em (a) GO-I, (b) GO-II e (c) GO-III, para 0,1, 0,5 e 1,0 V e (d) sensibilidades para 0,1 V, 0,5 V e 1,0 V. Figura produzida pelo próprio autor. 92

Figura 32: (a) Ajuste linear do logaritmo da resistência elétrica das amostras de GO em função da RH e (b) sensibilidades a 0,1 V. Figura produzida pelo próprio autor. 93

Figura 33: Curva de histerese de adsorção-dessorção de (a) GO-I, (b) GO-II e (c) GO-III, e (d) tempos de resposta e recuperação dos sensores submetidos a uma mudança abrupta na RH. Figura produzida pelo próprio autor. 96

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de umidade relativa de equilíbrio (%) de soluções salinas saturadas e Pentóxido de fósforo a 15 °C, 20 °C e 25 °C. Tabela produzida pelo próprio autor com dados da ASTM E104-02 – Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions.¹⁸⁹ Os valores estão expressos em porcentagem de umidade relativa gerada em sistemas fechados com temperatura controlada. 46

Tabela 2: Composição elementar e quantidades relativas de grupos funcionais (em %) de amostras avaliadas pela análise XPS. Tabela produzida pelo próprio autor. 75

Tabela 3: Histerese dos sensores de umidade baseados em GO submetidos a 0,1 V. Tabela produzida pelo próprio autor. 95

Tabela 4: Propriedades dos sensores de umidade reportados na literatura para diferentes materiais de detecção baseados em GO. Tabela produzida pelo próprio autor. 97

Lista de Publicações

Artigos completos

1. MACHADO, I. K et al. *High-Performance Impedance Humidity Sensor Based on Au Nanoparticle-Modified Hydroxyl-Rich Graphene Oxide*. ACS omega, v. 10, n. 38, p. 43706-43718, 2025.
2. CARVALHO, A. R. et al. *Evaluation of mechanical properties and determination of the optimal concentration of a new carbonyl-rich graphene oxide in cementitious composites*. Case Studies in Construction Materials, p. e05184, 2025.
3. VICENTINI, N. C. et al. *Impact of GO Chemical Composition on the Performance of Humidity Sensors*. ACS omega, v. 10, n. 29, p. 32257-32268, 2025.
4. FERNANDES, A. C. P. et al. *High-Sensitivity CO₂ Sensor Based on a Graphene Oxide Coated Long-Period Fiber Grating*. ACS Omega 10, 22874–22883, 2025.
5. ROSA, N. P. et al. *Nanotecnologia em concretos: avaliação de dosagens e da condutividade térmica de concretos com incorporação de um novo tipo de óxido de grafeno (CGO)*. Principia (Juiz de Fora), v. 24, p. 10.34019/2179-3, 2024.
6. LIMA, A. H. et al. *Origin of Optical Bandgap Fluctuations in Graphene Oxide*. The European Physical Journal B, v. 93, n. 6, p. 105, 2020.

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

A: Ampère

AFM: Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

E_G: Energia do *band gap* Óptico

GO: Óxido de Grafeno (*Graphene Oxide*)

H: Histerese

HCl: Ácido clorídrico

HOMO: Orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

I: Corrente Elétrica

IV: Corrente versus Tensão (*Current–Voltage*)

ID: Distância entre Camadas

LUMO: Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

OFGs: Grupos Funcionais Oxigenados (*Oxygen Functional Groups*)

rGO: Óxido de Grafeno Reduzido (*Graphene Oxide*)

R: Resistência Elétrica

RH: Umidade Relativa (*Relative Humidity*)

S: Sensibilidade

UV-Vis: Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

XRD: Difração de Raios X

V: Tensão

Δ: Delta (Variação)

1. Introdução

A umidade relativa (RH, *relative humidity*) influencia de forma significativa setores como a indústria, a pesquisa científica, o controle ambiental, a meteorologia, a saúde e a fabricação de produtos farmacêuticos e alimentícios, entre outros.¹⁻¹⁰ Em alimentos, níveis elevados de umidade favorecem a deterioração e a proliferação de microrganismos.^{11,12} Nos dispositivos eletrônicos, podem ocasionar corrosão e curtos-circuitos, comprometendo seu desempenho e reduzindo a vida útil dos equipamentos.^{13,14} Na indústria farmacêutica, a umidade interfere na estabilidade química de compostos, especialmente em substâncias higroscópicas que absorvem água do ar, modificando suas propriedades e comprometendo sua eficácia.^{15,16} No setor cosmético, a umidade pode interferir negativamente no processo de fabricação e comprometer a estabilidade físico-química dos produtos, reduzindo sua qualidade, eficácia e vida útil.^{17,18} Na Saúde, RH abaixo 40% pode causar ressecamento das vias respiratórias, aumentando o risco de infecções e crises alérgicas, enquanto acima de 60% favorece a proliferação de fungos e ácaros, agravando doenças como asma e rinite.^{19,20}. Portanto, conforme ilustrado na Figura 1, o monitoramento e controle da RH são indispensáveis em vários campos.

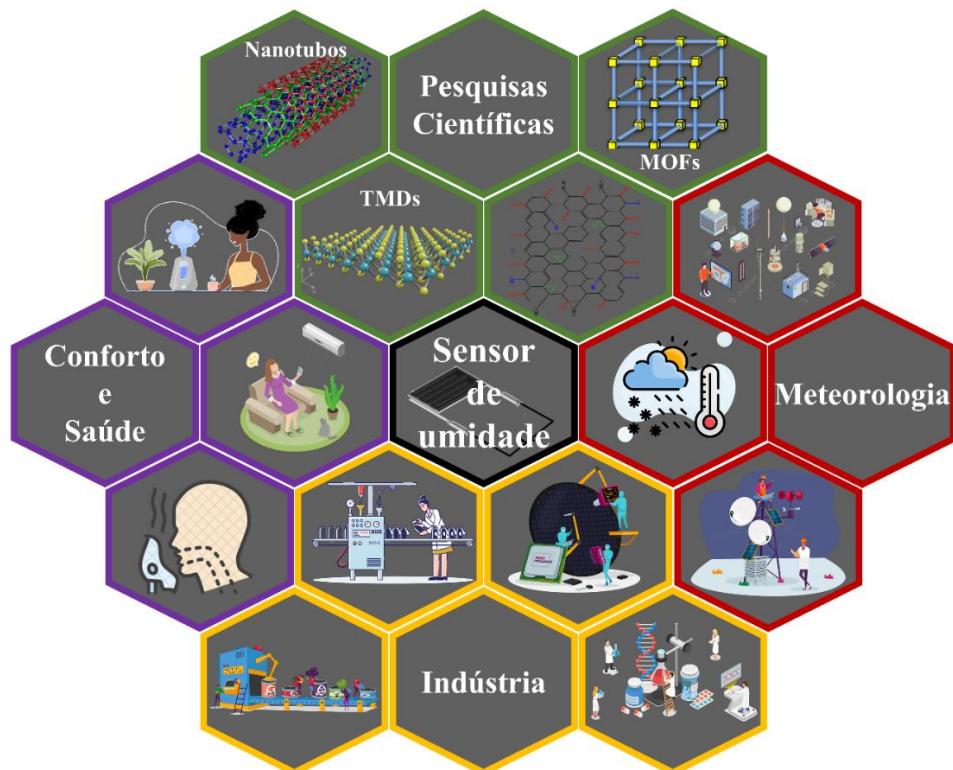


Figura 1: Áreas de aplicação de sensores de umidade, incluindo setores industriais, ambientais, de saúde, cosméticos, meteorológicos e pesquisas científicas. Figura produzida pelo próprio autor.

Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores de umidade relativa é altamente desejável, desde que combinem: (i) alta sensibilidade, (ii) boa seletividade, (iii) estabilidade a curto prazo (baixa histerese), (iv) estabilidade a longo prazo, (v) elevada precisão, (vi) ampla faixa de detecção, (vii) tempos rápidos de resposta e recuperação, (viii) linearidade e (ix) reprodutibilidade.^{14,21,22} Além disso, para viabilidade comercial, também é essencial que esses dispositivos sejam facilmente fabricáveis em larga escala, apresentem custos acessíveis e requeiram manutenção simplificada.¹⁰ Nesse cenário, o desenvolvimento de novos materiais, aliado à compreensão dos mecanismos de detecção, permite otimizar sensores de RH, constituindo um campo de grande relevância e com elevado potencial para avanços tecnológicos.

Os sensores comerciais podem ser construídos com base tanto em materiais inorgânicos como orgânicos. Dentre os materiais inorgânicos mais utilizados, destacam o dióxido de titânio (TiO_2),²³ óxido de alumínio (Al_2O_3),²⁴ óxido de índio (In_2O_3),²⁵ dióxido de estanho (SnO_2),²⁶ óxido de manganês e tungstênio ($MnWO_4$),²⁷ óxido de tungstênio (WO_3),²⁸ dióxido de silício (SiO_2)²⁹ e perovskita cúbica ($ZrTiO_3$)³⁰ oferecem alta sensibilidade, boa estabilidade e resistência química. No entanto, sua fabricação normalmente exige altas temperaturas (acima de 800–1000 °C), o que dificulta a integração com processos de fabricação de semicondutores (CMOS, geralmente < 450 °C) e com substratos flexíveis, como os utilizados em sensores vestíveis ou dispositivos portáteis.³¹ Além disso, os sensores inorgânicos apresentam menor facilidade de funcionalização química, são rígidos e requerem técnicas de deposição mais complexas e onerosas.^{8,9} Por essas razões, há um crescente interesse no uso de materiais orgânicos, poliméricos e híbridos, que podem ser processados em baixas temperaturas, apresentam boa resposta à umidade e oferecem maior compatibilidade com produção em larga escala, dispositivos flexíveis e de baixo custo.^{32–34}

Nos últimos anos, os nanomateriais de carbono (CNMs, *Carbon-Based Nanomaterials*) como nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, grafidine, carbon black, fulerenos, nanopartículas de carbono, espumas de carbono e nanofibras de carbono vem ganhando importância crescente e sendo extensivamente estudados pela comunidade científica. Esse interesse se deve às suas notáveis propriedades físico-químicas, como elevada área superficial, excelente condutividade elétrica e térmica, estabilidade química, resistência mecânica, flexibilidade, transparência óptica, facilidade de funcionalização e compatibilidade com técnicas de micro e nanofabricação.^{3,21,35,36} Em particular, o óxido de grafeno (GO, *graphene oxide*) é um CNM comercial amplamente utilizado em inúmeras

aplicações, incluindo sensores de umidade,^{37,38} biossensores,^{39,40} sistemas de liberação controlada de fármacos,^{41,42} dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos,^{43,44} supercapacitores e baterias,^{45,46} catálise,^{47,48} purificação de água e adsorção de poluentes,^{49,50} revestimentos anticorrosivos e reforço estrutural em compostos cimentícios.^{51,52}

A diversidade de aplicações do GO está diretamente relacionada à sua estrutura e aos métodos de síntese empregados. Esse nanomaterial pode ser obtido quimicamente a partir do grafite por meio de esfoliação química seguida de oxidação.^{50,53–57} Na primeira etapa, a oxidação introduz grupos funcionais oxigenados entre as camadas de grafite, aumentando a distância entre elas e enfraquecendo as interações de Van der Waals, permitindo que as folhas se separem em camadas individuais. Em seguida, as etapas oxidativas rompem parcialmente a rede hexagonal, inserindo diversos grupos funcionais oxigenados (OFGs) ligados covalentemente à estrutura. Entre os grupos funcionais presentes estão os epóxi ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) e hidroxila ($-\text{OH}$), localizados no plano basal, bem como carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) e ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), encontrados nas bordas das folhas.^{58–60} Esses OFGs conferem ao GO alta hidrofilicidade,^{61–63} grande área de superfície específica (área/volume),^{64,65} e alta condutividade protônica,^{66–68} características que explicam sua excelente sensibilidade à RH. Além disso, o GO pode ser processado em meio aquoso ou em solventes orgânicos ambientalmente seguros e sustentáveis,⁶⁹ o que facilita a formação de filmes finos por diversas técnicas de deposição, como spray, gota a gota (*drop-casting*), por rotação (*spin-coating*), rolo a rolo (R2R, *roll-to-roll*) sob uma variedade substratos (rígidos, flexíveis, orgânicos). Essas características estruturais e químicas permitem que o GO apresente alterações significativas em suas propriedades elétricas, como resistência impedância, índice de refração, capacidade e condutividade, em resposta a variações na umidade do ambiente.^{70–75} Consequentemente, sensores de umidade baseados em GO podem ser produzidos em larga escala, de forma compatível com processos CMOS e dispositivos vestíveis, a um custo acessível.

A abundância e distribuição dos OFGs no GO podem ser ajustadas dependendo do método de síntese, pela modificação no grau de oxidação através da redução química e/ou térmica.^{76–79} Lima et. al mostrou que uma primeira etapa de oxidação longa seguida de uma segunda etapa de oxidação curta, propicia a formação de um GO rico em funções químicas $\text{C}=\text{O}$.⁸⁰ Shi et al. relataram que o controle da quantidade de água durante a síntese favorece quantidades ajustáveis de grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ e $-\text{OH}$.⁸¹ Kim et al. avaliaram que grupos $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$ podem ser convertidos em grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ à medida que adiciona uma

maior quantidade permanganato de potássio na síntese.⁸² Além disso, como mostramos num trabalho recente, os GOs ricos em diferentes OFGs também têm grande impacto nas propriedades optoeletrônicas do material.⁸³ Nossos resultados indicaram que um aumento na quantidade de grupos $-C=O$ faz com que o GO apresente um menor valor de *band gap* quando comparado aos ricos em grupos $-OH$ e $-C-O-C-$, embora apresente um grande número de defeitos estruturais.

Os tipos e as proporções entre os OFGs, bem como o grau de oxidação e a presença de defeitos estruturais no GO, exercem papel fundamental nas propriedades de detecção de umidade, atuando como sítios de adsorção e modulando as interações com as moléculas de água.^{55,66,67,84-91} Do ponto de vista de transporte, a condução elétrica em sensores de umidade baseados em GO ocorre predominantemente por transporte de prótons. Esse processo é fortemente dependente da quantidade de água adsorvida e da natureza dos OFGs presentes na superfície. Em baixos níveis de umidade, a corrente é limitada pela condução eletrônica na rede de carbono. À medida que a umidade aumenta, moléculas de H₂O se ligam aos OFGs, formando uma rede de ligações de hidrogênio que viabiliza a transferência de prótons por dois mecanismos: salto de prótons (*Grotthuss*) e migração veicular. No primeiro, o transporte ocorre pela realocação sequencial de prótons entre moléculas adjacentes de água e sítios ativos do material; no segundo, íons hidrônio (H₃O⁺) difundem-se pela camada de água adsorvida. A eficiência desses mecanismos depende diretamente da densidade e distribuição dos grupos oxigenados, que determinam a energia de ativação e a mobilidade protônica no filme de GO. Assim, compreender a contribuição específica de cada OFG é essencial para otimizar o desempenho de sensores de umidade, e nesse contexto diversos estudos têm buscado correlacionar as características estruturais e químicas do GO com sua resposta sensorial.^{55,62,85,87,91-101}

Dentre eles, Geim et al. relataram que os OFGs formam canais que permitem a rápida permeação de moléculas de água em filmes GO, e apresentam seletividade para solventes orgânicos (acetona, etanol, propanol, hexano e decanos).⁹³ Medhekar et al. relataram que as moléculas de água adsorvidas e os OFGs formam ligações de hidrogênio dentro e na superfície do GO.⁹⁴ Wee et al. relataram que sensores baseados em GO com folhas ultralargas (47,4 μm) apresentam maior condutividade de prótons ao longo do plano basal, resultado da redução da energia de ativação para o transporte protônico ($E_a = 0,63$ eV), em comparação às folhas menores (0,8 μm; $E_a = 1,14$ eV).⁹⁵ Esse efeito é atribuído à menor quantidade de grupos $-COOH$ nas bordas do GO ultralargo, reduzindo as barreiras ao transporte e permitindo um movimento protônico mais contínuo e eficiente.⁹⁵ Outros

estudos corroboram essa visão, mostrando que grupos $-COOH$ localizados nas bordas das folhas de GO atuam como centros de bloqueio, restringindo a mobilidade protônica e comprometendo a eficiência da condução.^{62,92,102} Guo et al. demonstraram que a redução a laser do GO permite controlar o teor de oxigênio superficial (de ~46,5% a ~5,6%).⁹⁶ Essa modulação altera a hidrofilicidade e a condutividade do material, regulando os processos de adsorção e dessorção de água. Em geral, maiores teores de oxigênio aumentam a interação com H_2O e a sensibilidade do sensor, porém podem prolongar o tempo de resposta e comprometer sua recuperação.⁹⁶

Os grupos $-OH$ e $-C-O-C-$ tem sido amplamente reportados como os principais OFGs responsáveis pela elevada sensibilidade dos sensores de RH à base de GO. Entretanto, Fatima et al. produziram sensores de umidade com maior concentração de grupos $-OH$ em comparação aos grupos $-C-O-C-$ e concluíram que os que os grupos $-OH$ exercem papel ainda mais eficiente. Isso ocorre porque o $-OH$ estabelece ligações de hidrogênio mais fortes e fornece maior número de sítios de adsorção para moléculas de H_2O , favorecendo o mecanismo de condução por salto de prótons, resultando em sensores mais sensíveis e operando em baixa tensão.⁸⁵ Rabchinskii et al. demonstraram que o grafeno carbonilado (9% at. de $-C=O$), apresenta elevada polaridade e morfologia perfurada em nanoscalas, originada pela presença dos grupos $C=O$, que induzem descontinuidades locais na rede de carbono, favorecendo a permeação, adsorção e difusão de H_2O ao longo da superfície do material.⁹⁷ Li et al. investigaram o impacto dos $-OH$, $-COOH$ e $-C=O$ em sensores à base de óxidos de grafidina (GDYOs) com grau de oxidação semelhante.⁹⁸ Os resultados indicaram que os grupos $-C=O$ são os principais responsáveis pela elevada condutividade protônica observada, uma vez que sua presença reduz a barreira energética para o transporte de prótons, favorecendo uma condução mais rápida e eficiente. Apesar desses avanços, ainda são limitados os trabalhos que utilizam amostras de GO rica em determinado grupo funcional, sobretudo em altas concentrações de $-C=O$, com apenas dois estudos reportados até o momento. Nesse contexto, o controle da composição química do GO surge como estratégia promissora para otimizar sensores de RH e aprofundar a compreensão dos mecanismos de detecção envolvidos.

Com base na revisão apresentada, este presente trabalho tem como objetivo investigar como a composição química do GO, em especial o tipo e a concentração de OFGs e os defeitos estruturais permanentes, que afetam as propriedades de detecção de sensores resistivos de umidade. Por meio da caracterização estrutural e elétrica dos materiais e do desempenho dos dispositivos fabricados, busca-se compreender os

mecanismos pelos quais os grupos $-C=O$ melhoram a eficiência sensorial. Para isso, foram preparados três GOs por diferentes rotas de síntese: (i) GO-I obtido por oxidação curta (2 h), resultando em material menos oxidado e rico em grupos epóxi; (ii) GO-II produzido por duas etapas de oxidação (>120 h) gerando GO rico em carbonila e com maior densidade de defeitos estruturais (vacâncias e buracos) e (iii) GO-III mais oxidado, sintetizado meio reacional mais agressivo, mas que apresentou menos defeitos permanentes que o GO-II. Essas sínteses serão discutidas em detalhes na seção 3.1 e já foram publicadas no nosso trabalho anterior.⁸³ Os sensores foram fabricados em um procedimento simples de uma etapa, depositando uma suspensão de GO em eletrodos interdigitados de alumínio em substratos de vidro. Os dispositivos foram caracterizados por meio de medições de curvas corrente-tensão e resistência em uma ampla faixa de umidade relativa (11 a 75% RH), sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C$).

Os resultados mostraram que a sensibilidade dos sensores varia significativamente de acordo com a composição química, grau de oxidação e defeitos estruturais permanentes do GO. Entre as três amostras investigadas, o GO-III, com maior proporção de regiões sp^2 , apresentou a menor sensibilidade, enquanto o GO-II, com maior concentração de grupos $-OH$ e $-C=O$, obteve o melhor desempenho. A presença elevada desses grupos pode reduzir a barreira de energia para o transporte de prótons. Esses resultados oferecem novas perspectivas sobre como as características químicas do GO influenciam sua resposta à umidade, destacando especialmente o papel ainda pouco explorado dos grupos carbonila.

2. Técnicas Experimentais

A compreensão das propriedades estruturais, químicas e elétricas dos óxidos de grafeno investigados neste trabalho exigiu o uso de um conjunto abrangente de técnicas experimentais. Essas ferramentas permitiram a caracterização detalhada das amostras e a correlação direta entre a composição química do GO e o desempenho dos sensores de umidade desenvolvidos. As análises foram conduzidas a partir de métodos espectroscópicos (UV-Vis, FTIR, Raman, XPS), estruturais (XRD) e morfológicos (AFM e MEV), cada um contribuindo com informações específicas sobre a natureza dos grupos funcionais oxigenados, o grau de oxidação, a presença de defeitos estruturais e a morfologia dos filmes. Além disso, os dispositivos sensores foram avaliados quanto à sua resposta elétrica (I-V) em diferentes condições de umidade relativa, possibilitando o estudo do mecanismo de detecção envolvido. O conjunto dessas técnicas foi essencial para estabelecer relações entre estrutura e funcionalidade, visando a aplicação dos materiais em sensores flexíveis, vestíveis e de baixo consumo energético.

2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica quantitativa amplamente utilizada para investigar a composição elementar, o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica das superfícies de materiais sólidos.^{103–106} Desenvolvida na Universidade de Uppsala por Kai Siegbahn e seu grupo de pesquisa na década de 1960, a técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, fenômeno observado por Heinrich Hertz em 1887 e explicado teoricamente por Albert Einstein em 1905.¹⁰⁷ No caso do GO, o XPS é uma ferramenta de alta precisão que permite identificar e quantificar elementos como carbono e oxigênio, além de discriminar diferentes grupos funcionais e estados de oxidação do carbono. Essa capacidade de discriminar entre ligações químicas específicas torna o XPS uma ferramenta indispensável para caracterizar o grau de oxidação, a distribuição de OFGs e a presença de defeitos estruturais, aspectos fundamentais para compreender as propriedades do GO e otimizar suas aplicações em diversas áreas.^{108–110}

A técnica de XPS consiste em direcionar os raios X sobre uma amostra em ambiente de vácuo. Os raios X interagem com os elétrons da amostra, resultando na absorção de fôtons (excitação). Parte dos elétrons que absorvem energia maior que as suas energias de ligação e são ejetados das camadas internas do material.¹⁰³ Esses elétrons ejetados,

conhecidos como fotoelétrons, são coletados por lentes eletrostáticas de um analisador. O analisador é composto por duas calotas esféricas concêntricas submetidas a uma diferença de potencial, que produz um campo elétrico.¹⁰⁴ Ao se ajustar a diferença de potencial entre as calotas, modula-se o campo elétrico, que por sua vez seleciona os fotoelétrons que possuem energia cinética suficiente para chegarem no detector de elétrons, caso contrário vão sofrer deflexão. Dessa forma, o analisador funciona como um filtro de energia capaz de medir as energias cinéticas dos fotoelétrons.^{111,112} A Figura 2 ilustra esquematicamente a interação entre os raios X incidente e o elétron, bem como o processo de fotoemissão numa análise de XPS.

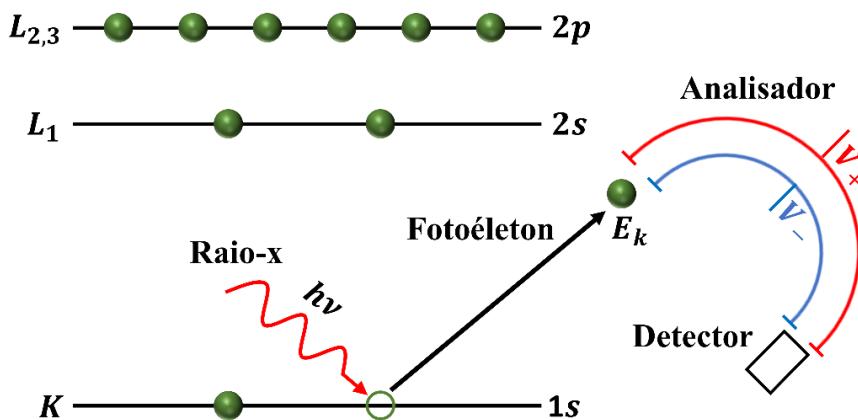


Figura 2: Diagrama esquemático mostrando o processo de emissão XPS para um átomo. A incidência dos raios X (fóton) e sua interação com o elétron 1s causa a ejeção do fotoelétron. O fotoelétron segue o caminho pelo analisador de energia hemisférico eletrostático até ser detectado. Figura produzida pelo próprio autor.

Os equipamentos de XPS utilizam fontes de raios X compostas por um filamento (cátodo) que emite elétrons que são acelerados em direção a um alvo (ânodo) por meio de uma tensão na ordem de 14 kV. Tipicamente, são utilizados alvos de radiação de MgK α (magnésio), AlK α (alumínio) e AgK α (prata) com energias de fotoemissão de 1253 eV, 1486 eV e 2984 eV, respectivamente.¹¹² Desse modo, conhecida a energia da radiação do fóton incidente ($E_f = h\nu$) e a energia cinética (E_k) dos fotoelétrons ejetados, é possível determinar a energia de ligação (E_b) dos elétrons emitidos nas amostras por meio da equação do efeito fotoelétrico¹¹³:

$$E_b = h\nu - (E_k + \Phi) \quad (2.1)$$

Onde h é a constante de plank, ν a frequência da fonte de radiação incidente e Φ a função trabalho do espectrômetro. A Φ do equipamento é a energia mínima necessária para que o analisador de elétrons detecte os elétrons que foram ejetados da amostra. É uma

característica do sistema de medição, e não da amostra. Φ normalmente é desconsiderada nas análises XPS, pois os elétrons ejetados provêm da superfície dos sólidos e, ao se desprenderm do núcleo, são rapidamente transferidos para o interior de uma câmara de vácuo.¹¹³ Além disso, a calibração, os instrumentos de XPS utilizam padrões bem caracterizados (como o ouro, prata ou carbono grafítico) para ajustar os valores da E_b com alta precisão.¹¹⁴ Esses padrões permitem compensar a função trabalho do analisador, garantindo que os espectros forneçam dados já corrigidos e prontos para análise.¹¹³⁻¹¹⁵

Um espectro típico de XPS é um gráfico que com a E_b (eV) no eixo das abscissas versus as contagens (intensidade) de fotoelétrons medidas no eixo das ordenadas. De forma geral, o aumento do estado de oxidação (remoção de elétrons de valência) eleva a E_b , enquanto a adição de elétrons de valência a reduz. A E_b é característica de cada orbital atômico com estrutura de bandas única e diferente para cada elemento químico.^{103,116} Desse modo, é possível obter de forma quantitativa a composição química dos elementos presentes no volume de material detectado. É importante ressaltar que, embora os fótons de raios X penetrem com certa facilidade (10-100 nm) nas amostras, somente os fotoelétrons gerados entre 1-10 nm possuem energia suficiente para escaparem e serem detectados, ou seja, a maioria dos fotoelétrons sofrem espalhamentos (colisões inelásticas).¹⁰⁵ Assim, a técnica de XPS apresenta alta sensibilidade para análise de superfícies.

Como já mencionado, cada átomo possui níveis de energia bem definidos, que correspondem aos estados quânticos ocupados pelos elétrons. Os estados quânticos são representados pelos números quânticos e a notação utilizada em XPS está diretamente vinculada a estes números. O primeiro a aparecer é o número quântico principal n ($n = 1,2,3,4,5,6$ e 7) que indica a camada eletrônica (nível de energia/distância) em que o elétron está em torno do núcleo, também representado pelas letras K, L, M, N, O, P e Q . O segundo é momento angular orbital, descrito pelo número quântico secundário (l), $l = 0,1,2$ e 3 , que indica o subníveis de energia (s, p, d, f) e define a forma dos orbitais atômicos. O terceiro índice está relacionado ao acoplamento spin-órbita, um fenômeno quântico que surge da interação entre o momento angular orbital de um elétron (l) e seu momento angular de spin (s , $s = \pm 1/2$). Os dois momentos podem combinar-se de diversas formas, resultando em novos estados definidos pelo momento angular total do elétron, dado por $j = |l + s|$.^{105,107,116}

No caso do silício Si, por exemplo, o acoplamento spin-órbita causa a divisão dos níveis de energia $2p$ em dois subníveis, com $l = 1$, temos $j = |1 \pm 1/2|$ que resultam em $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Desse modo, no espectro de XPS do Si, o orbital $2p$ apresenta dois picos distintos correspondentes a esses subníveis. A intensidade desses picos depende do nível de degenerescências (número de estados quânticos disponíveis) desses estados¹⁰⁵, obtida por $2j + 1$. O pico $2p_{3/2}$ em comparação ao $2p_{1/2}$, possui maior intensidade, pois são 4 estados possíveis ($j = 3/2; 2j + 1 = 4$) contra 2 ($j = 1/2; 2j + 1 = 2$). A razão entre as intensidades dos dois picos é, portanto, de 2:1, refletindo essa diferença de estados disponíveis. Dessa forma, os fotoelétrons nos espectros são identificados com base no número quântico do nível de onde o elétron foi ejetado.^{105,107,116,117}

Para os orbitais $1s$ do carbono (C) e do oxigênio (O), o acoplamento spin-órbita não provoca divisão de níveis de energia. Isso ocorre porque no caso de orbitais s , l é igual a zero. Como o acoplamento spin-órbita depende da interação entre o momento (l) e (s), essa interação é não acontece para os orbitais s . Apesar de não haver divisão spin-órbita, os picos C $1s$ e O $1s$ são extremamente úteis na análise química de compostos que contêm esses elementos. No caso do C $1s$, o pico aparece em torno de 284-286 eV, os diferentes estados químicos, como C-C, C-O, C=O e COOH, deslocam o pico $1s$ para diferentes energias de ligação. Para o O $1s$, o pico é igualmente essencial, pois as diferentes interações químicas envolvendo oxigênio, como em grupos C=O, C-O e O-H, também produzem deslocamentos característicos no espectro de XPS.^{106,109,118,119} Isso permite a identificação e quantificação de grupos funcionais dos materiais que contêm C e O, como em GOs ou compostos orgânicos.

Nesta tese, a técnica de XPS foi utilizada para caracterizar diferentes GOs e identificar e quantificar os seus grupos funcionais oxigenados como epóxi, hidroxilas, carboxilas e carbonilas, que desempenham papéis cruciais em suas propriedades físico-químicas. Além disso, a técnica também possibilita monitorar modificações estruturais e químicas durante processos de redução ou funcionalização, etapas fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos, em especial, os sensores de umidade.^{106,110,118,119}

2.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis, *Ultraviolet and visible absorption spectroscopy*) é uma técnica analítica amplamente empregada na caracterização de materiais, baseada na interação da radiação eletromagnética com espécies químicas. Essa técnica abrange comprimentos de onda entre 190-750 nm, englobando tanto a região ultravioleta (190-400 nm) quanto a região visível (400-750 nm). Diferente da espectroscopia no infravermelho, que envolve transições vibracionais, a UV-Vis está associada às transições eletrônicas das moléculas, fornecendo informações sobre sua estrutura eletrônica, concentração e interações química.^{120,121} Nesse processo, a absorção de radiação pode promover elétrons de orbitais ligantes (π) para orbitais antiligantes (π^*), em átomos de carbono com hibridização sp^2 , correspondentes aos níveis de energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).^{122,123} Além disso, o aumento na quantidade de orbitais ligantes e antiligantes, característico de materiais com alta conjugação, provoca um deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção e uma redução no *gap* de energia.^{124,125}

O funcionamento de um espetrômetro UV-Vis compreende diferentes etapas, que incluem a aquisição e a análise do espectro, conforme representado na Figura 4. Em um espetrômetro típico, a fonte de radiação consiste em duas lâmpadas: uma de deutério, para a região ultravioleta, e outra de tungstênio, para a região visível.^{126,127} A radiação emitida é direcionada a um monocromador, composto por uma fenda de entrada, um elemento dispersivo e uma fenda de saída. A fenda de entrada controla a quantidade de luz que atinge uma rede de difração, a qual dispersa a luz em diferentes comprimentos de onda. A fenda de saída permite a passagem do comprimento de onda selecionado, ajustado pela rotação da rede de difração.

A luz incidente com intensidade I_0 atravessa uma cubeta de quartzo contendo a amostra. O quartzo é preferido em relação ao vidro, pois não absorve na região do UV-Vis.^{128,129} A luz percorre o caminho óptico da cubeta (d) e atinge um detector de fotodiodo com intensidade atenuada I . O detector registra e converte a intensidade luminosa em um sinal elétrico, que é processado por um sistema eletrônico e transformado em um espectro de absorbância em função do comprimento de onda. É importante ressaltar que o solvente da amostra afetada a luz transmitida I , portanto é necessário descontar essa perda de intensidade devido ao solvente. Para corrigir esses efeitos, a intensidade do feixe transmitido através de uma cubeta contendo a solução do analito é comparada com a

potência que atravessa uma célula idêntica, preenchida apenas com o solvente utilizado na dispersão da amostra.

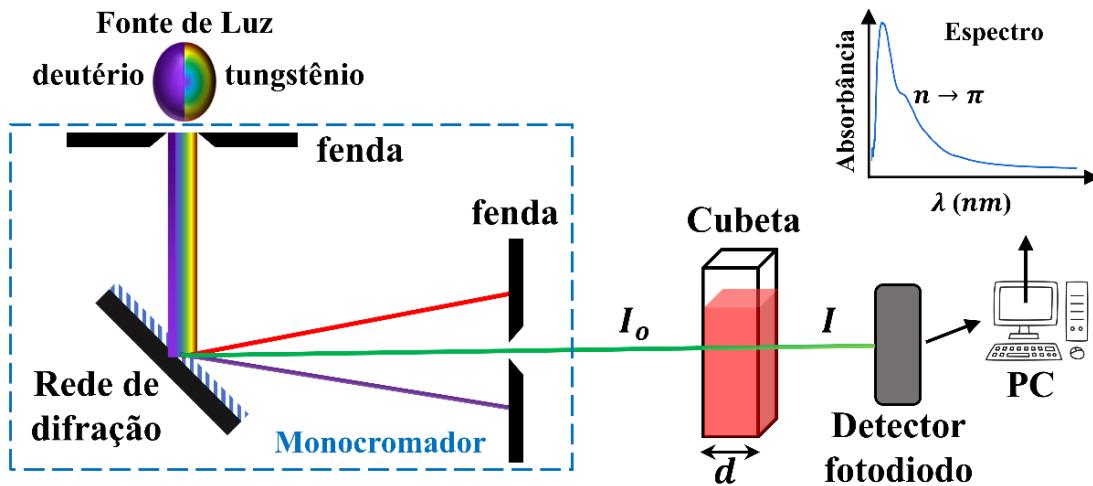


Figura 3: Representação esquemática de uma medida num espectrômetro de absorção no ultravioleta-visível. Figura produzida pelo próprio autor.

A base teórica da espectroscopia UV-Vis reside na Lei de Beer-Lambert, que estabelece uma relação quantitativa entre a absorção de luz e as propriedades do material analisado¹³⁰. Segundo essa lei, para um dado comprimento de onda (λ), a absorbância (A , adimensional) de uma solução é diretamente proporcional à sua concentração (c , expressa em mol/L), ao caminho óptico (d , expresso em cm) percorrido pela luz no meio e ao coeficiente de absorção molar (ε , expressa em $Lmol^{-1}cm^{-1}$) da espécie em estudo. Matematicamente, essa relação é expressa por:¹³¹

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda cd = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.2)$$

A concentração também pode ser expressa em g/L , caso em que, em vez do coeficiente de absorção molar (ε), utiliza-se a absorvidade (a). A relação entre ε e a é dada pela equação $\varepsilon = a \cdot MM$, onde MM representa a massa molecular da substância analisada. Além disso, como indicado na Equação (2.2), a absorbância também possui uma relação logarítmica com a transmitância (T). A transmitância, por sua vez, é definida como a fração da luz incidente que atravessa a amostra, sendo expressa como $T = I/I_0$.

O espectro de UV-Vis pode exibir bandas de absorção associadas às transições eletrônicas envolvendo orbitais moleculares σ (ligante), σ^* (antiligante), π (ligante), π^* (ligante) e n (não ligante).^{132,133} As ligações σ resultam da sobreposição frontal de orbitais atômicos, como os orbitais sp^2 , sendo mais fortes e localizadas ao longo do eixo de ligação entre dois átomos.^{134,135} Por outro lado, as ligações π decorrem da sobreposição lateral de

orbitais p não hibridizados, que estão perpendicularmente orientados ao plano da molécula, orientados perpendicularmente ao plano molecular, tornando-se mais fracas e deslocalizadas.^{134,135}

As transições eletrônicas que ocorrem na absorção de radiação UV-Vis envolvem a excitação de elétrons de orbitais de menor energia (estado fundamental) para orbitais de maior energia (estado excitado). A energia dessas transições é determinada pela diferença entre os orbitais envolvidos e está diretamente relacionada ao comprimento de onda da radiação absorvida.^{132,133} Os orbitais estão relacionados a diferentes transições eletrônicas, como $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (rompimento de ligações sigma), $\pi \rightarrow \pi^*$ (excitação de elétrons em ligações π conjugadas), $n \rightarrow \pi^*$ (excitação de pares de elétrons não ligantes para orbitais π^*), e $n \rightarrow \sigma^*$ (excitação de pares de elétrons não ligantes para orbitais σ^*).^{132,133}

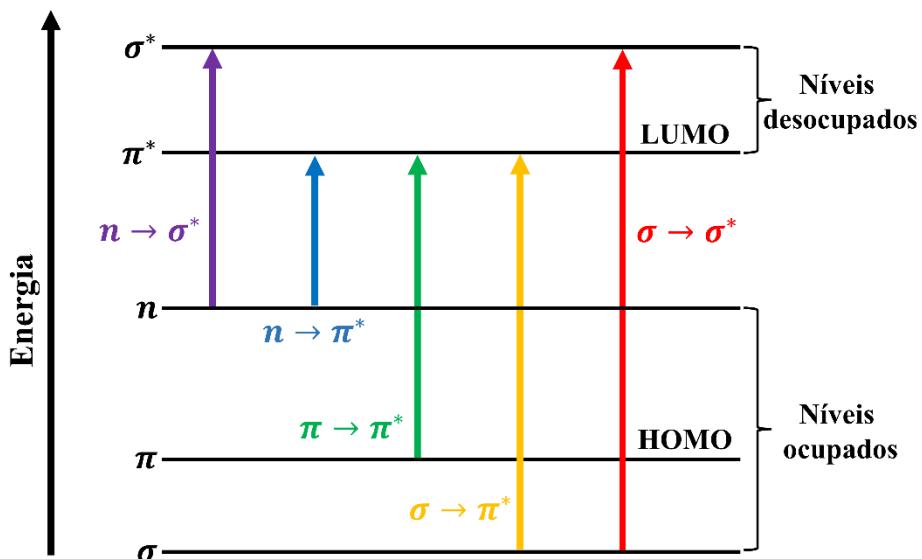


Figura 4: Esquema ilustrativo das transições eletrônicas na região ultravioleta-visível. Figura produzida pelo próprio autor.

Em materiais de carbono com hibridização sp^2 , como grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono e hidrocarbonetos aromáticos, os níveis HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) estão diretamente relacionados aos orbitais π e π^* , respectivamente.^{136,137} A transição eletrônica mais característica nesses sistemas é a $\pi \rightarrow \pi^*$, cuja posição no espectro está diretamente relacionada ao grau de conjugação (ligações simples e duplas alternadas) do material. Por exemplo, durante a redução parcial do GO para óxido de grafeno reduzido (rGO), a restauração das regiões conjugadas provoca um deslocamento do pico de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ para maiores comprimentos de onda.^{138,139} Esse deslocamento reflete a recuperação

das propriedades eletrônicas do material, e uma redução nos defeitos causados pela oxidação. Além dessa transição, materiais de carbono funcionalizados, como o GO, também exibem transições $n \rightarrow \pi^*$, associadas a elétrons não ligantes dos grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxilas, epóxidos e carbonilas. A presença dessas transições no espectro UV-Vis do GO indica a interrupção da conjugação da rede sp^2 devido à oxidação.^{81,140}

A espectroscopia de absorção também é uma ferramenta valiosa para a determinação do *gap* energético (*band gap*) de materiais semicondutores, incluindo óxidos de grafeno e seus derivados. O *band gap* é a diferença de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, sendo responsável por definir as propriedades eletrônicas e ópticas do material.^{141,142} No caso dos óxidos de grafeno, a presença de grupos funcionais oxigenados introduz estados eletrônicos adicionais que modificam o *gap* em relação ao grafeno puro, que é um material de *gap* nulo.^{143,144} A energia do *gap* (E_g) é obtida do método de Tauc, descrito pela Equação (2.3).¹²⁴ Para obter o E_g experimentalmente, traça-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus energia ($h\nu$) e extrapola-se a parte linear da curva até a abscissa, onde $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$. O ponto de interseção corresponde ao valor do bandgap óptico do material.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g), \quad (2.3)$$

onde α é o coeficiente de absorção, sendo uma função do comprimento de onda $\alpha(\lambda)$; h representa a constante de Planck, E_g é o *band gap* óptico, n é um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica envolvida na absorção (sendo $n = 0,5$ para transições diretas e $n = 2$ para transições indiretas), e C é uma constante de proporcionalidade. No caso do GO, considera-se que ocorrem transições indiretas permitidas, devido ao seu caráter não cristalino e à presença de defeitos e grupos funcionais que perturbam a periodicidade da rede.^{125,145} Diferentemente do grafeno puro, cujas bandas de valência e condução se encontram nos pontos K e K' nos vértices da primeira zona de *Brillouin*, permitindo que os elétrons saltem diretamente sem mudança de momento (transição direta), o GO apresenta máximos e mínimos de bandas deslocados.¹⁴⁶ Nesse caso, a excitação eletrônica requer a participação de fônon para conservar o momento durante a absorção de fôtons. A denominação “permitida” indica que, embora a transição dependa de fônon, ela ainda ocorre com probabilidade significativa e pode ser observada em espectros de absorção. Essa característica influencia o valor do *band gap* obtido pelo método de Tauc, refletindo o *gap* óptico indireto do material, que é modulado pelos grupos

oxigenados e defeitos estruturais. Por fim, o band gap constitui uma característica essencial da estrutura eletrônica dos materiais, exercendo forte impacto em suas propriedades e determinando suas potenciais aplicações tecnológicas.¹⁴¹

2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), é uma técnica essencial para a caracterização molecular e análise da composição de materiais.^{131,147} Seu princípio baseia-se no fato de que as ligações químicas apresentam vibrações em frequências características, associadas aos níveis vibracionais das moléculas, que geram um momento dipolar oscilante.^{122,131,147,148} Esse momento corresponde à variação periódica na separação de cargas elétricas dentro da molécula durante a vibração, produzindo um campo elétrico alternado capaz de interagir com a radiação infravermelha. Quando a radiação infravermelha incide sobre a amostra com energia correspondente a essas vibrações, ocorre absorção desde que haja variação do dipolo elétrico, resultando no aumento da amplitude dos movimentos vibracionais.^{149,150} Como cada ligação vibra em frequências específicas, o espectro FTIR funciona como uma “impressão digital” da molécula, permitindo a identificação qualitativa dos grupos funcionais presentes.^{131,151,152} No caso de materiais oxigenados, como o GO, as variações nas bandas de absorção indicam modificações estruturais, como a introdução ou remoção de grupos funcionais durante diferentes tratamentos químicos.

É importante destacar, entretanto, que nem todas as ligações são ativas no infravermelho, mesmo quando a frequência da radiação coincide com a de seu modo vibracional. Isso ocorre em ligações homonucleares, como H–H, N≡N ou O=O, que não apresentam variação no momento de dipolo durante a vibração. Em compostos iônicos como o KBr, a intensa distribuição de cargas nos átomos impede a formação de um momento dipolar permanente, tornando-os inativos no infravermelho. Esse comportamento faz com que o KBr seja amplamente utilizado como matriz na espectroscopia de IR para a preparação de amostras.^{153–155} Além disso, mesmo compostos covalentes, que normalmente são ativos no IR, podem não apresentar absorção devido à sua simetria espacial. O tetracloreto de carbono (CCl₄), por exemplo, é um solvente covalente transparente no IR, amplamente usado para diluir amostras líquidas.^{156,157}

A faixa de comprimento de onda do infravermelho compreende entre 0,78 μm e 1000 μm (4000-10 cm⁻¹), dividindo-se em infravermelho próximo 0,78-2,5 μm (12800-4000 cm⁻¹, médio 2,5-25 μm (4000-400 cm⁻¹) e longínquo 25-1000 μm (400-10 cm⁻¹).^{131,147} A região do infravermelho médio é a faixa mais usada em espectroscopia IR, pois abriga as vibrações fundamentais de ligações químicas. Já o infravermelho longínquo está associado a rotações moleculares e a modos vibracionais coletivos em sólidos. Cada modo normal de vibração corresponde a um movimento harmônico das ligações da molécula, no qual as distâncias entre os núcleos oscilam, mantendo o centro de massa inalterado, enquanto a orientação global da molécula permanece constante.^{133,150} Esses modos são justamente os responsáveis pelas absorções observadas na espectroscopia IR.

O número de modos vibracionais de uma molécula é determinado de acordo com seus graus de liberdade de vibração. Uma molécula com N átomos possui $3N$ graus de liberdade, já que cada átomo pode se mover em três direções (x, y e z) no espaço.^{132,133,150} Com o objetivo de estudar apenas os movimentos vibracionais, podemos ignorar três graus de liberdade associados à translação e outros três associados à rotação (no caso de moléculas não lineares).¹³¹ Os $3N - 6$ graus de liberdade restantes correspondem aos modos vibracionais. Em moléculas lineares, a rotação em torno do eixo de ligação não ocorre, e apenas dois graus de liberdade são necessários para descrever os movimentos rotacionais, resultando em $3N - 5$ graus de liberdade vibracionais.^{132,133,150}

As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: deformação axial (estiramento) e angular (flexão).¹³¹ As vibrações de estiramento envolvem alterações na distância entre os núcleos dos átomos ao longo do eixo da ligação, podendo ocorrer de forma simétrica, com todas as ligações se esticando ou contraindo em fase, ou de forma assimétrica, com as ligações oscilando fora de fase. As vibrações de flexão, por sua vez, são caracterizadas por mudanças nos ângulos entre as ligações e são classificadas em quatro tipos: tesoura, balanço no plano, balanço fora do plano ou abano e torção. Além disso, as deformações angulares podem ocorrer dentro ou fora do plano de ligação. A Figura 5 ilustra esses diferentes modos de vibração.

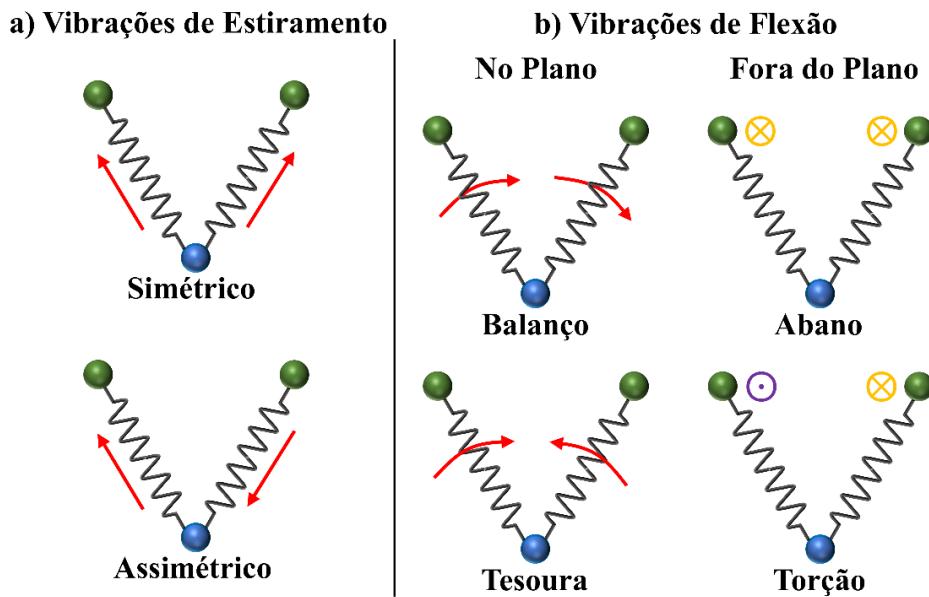


Figura 5: Representação dos tipos de vibrações moleculares. Em (a) está representando as vibrações de estiramento e em (b) as vibrações de flexão. Os símbolos "⊗" e "⊖" indicam, respectivamente, movimentos entrando e saindo do plano do desenho. Figura produzida pelo próprio autor.

As frequências vibracionais de uma ligação dependem constante da força de ligação (k) e das massas (m) dos átomos envolvidos podendo ser descritas pelo modelo do oscilador harmônico clássico, cuja a solução é:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.4)$$

onde ω é a frequência angular do sistema dado por $\omega = \sqrt{k/m}$, A é a amplitude máxima da oscilação e φ é a fase inicial. A relação entre ω e frequência natural de vibração (v_0) é dada por $\omega = 2\pi v$, portanto, a v é expressa como:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.5)$$

No caso de moléculas diatômicas, utiliza-se a massa reduzida ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) no lugar de m .¹²²

A partir da Equação (2.5), pode-se concluir que, quanto mais forte for a ligação química e menores forem as massas dos átomos, maior será a frequência de estiramento de uma molécula. Em espectroscopia, essa frequência é expressa em número de onda (\bar{v}), onde \bar{v} é definido como o inverso (recíproco) do comprimento de onda (λ), $\bar{v}(cm)^{-1} = \frac{1}{\lambda(cm)} =$

$\frac{v}{c}$, onde c é a velocidade da luz. O \bar{v} é uma unidade mais conveniente porque, em contraste com o λ , é diretamente proporcional à frequência e, portanto, à energia da radiação. Assim, podemos escrever:

$$\bar{v}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

As transições vibracionais são quantizadas, e sua energia é dada em múltiplos da frequência fundamental clássica:¹⁴⁷

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar v_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.7)$$

Onde \hbar é a constante de Planck, v_0 é a frequência vibracional definida acima e n é o número quântico vibracional, que assumir apenas valores inteiros ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Embora quantizado, os espectros de infravermelho apresentam bandas em vez de linhas discretas, combinação de transições vibracionais com níveis rotacionais próximos e à degenerescência (modos vibracionais diferentes com a mesma energia), que se sobreponem e ampliam os sinais.^{131,150}

Os espectros vibracionais são adquiridos por meio de espetrômetros, atualmente a maioria dos instrumentos baseia-se no uso do interferômetro de Michelson, um dispositivo óptico construído para causar interferência, utilizado em espetrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).^{120,130} Conforme ilustrado na Figura 5, no interferômetro, uma fonte de IR incide um feixe (A) sobre um espelho semiprateveread (divisor de feixes) inclinado 45°, que o separa em dois feixes: B e C . O feixe B é transmitido na mesma direção do feixe incidente para um espelho móvel, enquanto o feixe C é refletido em 90° para um espelho fixo. Após refletirem, os dois feixes são recombinados no divisor e passam pela amostra antes de chegar ao detector. Durante esse processo, as diferenças de caminho óptico (δ) somadas às absorções específicas da amostra geram o padrão de interferência no detector, que é registrado como um sinal. Durante esse processo, as diferentes frequências da radiação podem sofrer interferência ao chegarem no detector.^{131,147,150,158}

Quando a posição do espelho móvel faz com que a δ entre os feixes A e B seja um múltiplo inteiro do λ ($\delta = n\lambda$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$), os dois feixes estão em fase, resultando em interferência construtiva, e a energia que chega ao detector é máxima. Por sua vez, se a posição do espelho faz com que o δ do feixe B seja diferente do feixe C por $\delta = (n +$

$1/2)\lambda$, os feixes estarão 90° fora de fase, causando interferência destrutiva e mínima energia no detector.¹⁵⁹ O sinal produzido, conhecido como interferograma, reúne informações sobre a intensidade da energia absorvida em cada frequência da radiação transmitida ou absorvida pela amostra.

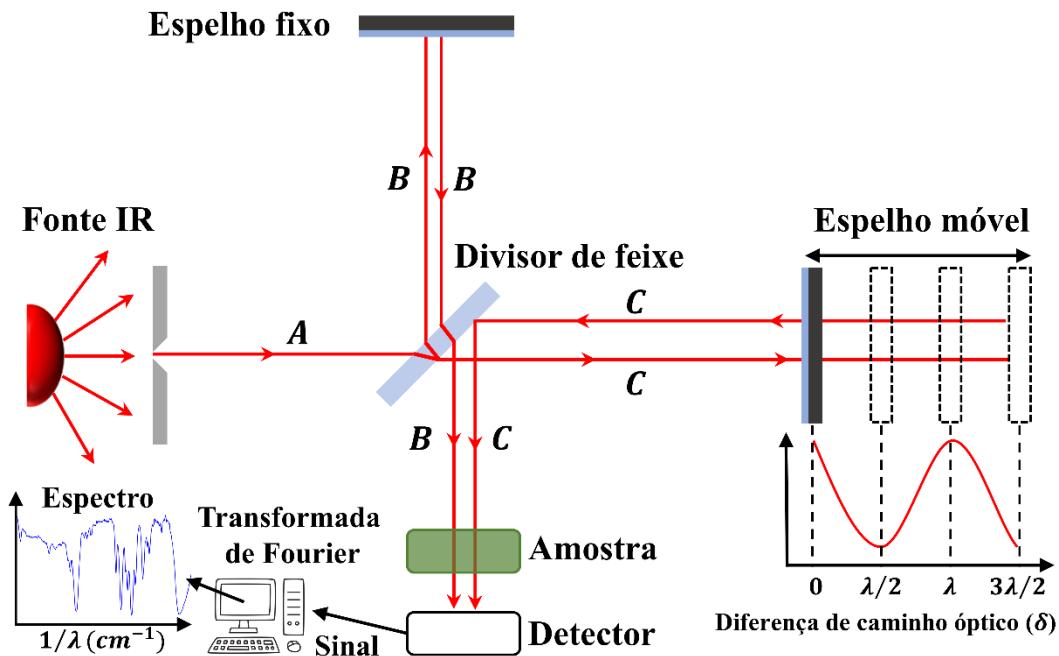


Figura 6: Esquema ilustrativo de uma medida realizada num espetrômetro de infravermelho por transformada de Fourier. Figura produzida pelo próprio autor.

As informações contidas no interferograma estão no domínio do tempo ou da δ , o que dificulta a interpretação dos dados. Desse modo, aplica-se a transformada de Fourier, que converte o interferograma em um espectro no domínio da frequência (ou número de onda).^{159,160} Além disso, um feixe de laser de referência, geralmente de hélio-néonio, é utilizado para monitorar com alta precisão o deslocamento do espelho móvel do interferômetro. Esse procedimento assegura a calibração correta do sistema e permite separar as frequências que compõem o sinal, gerando um espectro infravermelho que apresenta a intensidade de absorção ou transmitância em função do número de onda. O espectro resultante revela bandas características correspondentes aos grupos funcionais presentes na amostra, possibilitando sua identificação e caracterização.¹⁶¹

A espectroscopia FTIR é amplamente utilizada devido às suas vantagens em relação aos espetrômetros dispersivos tradicionais, incluindo maior relação sinal-ruído, alta precisão nos números de onda (resoluçãopectral) e rapidez na aquisição de dados. Além disso, a técnica suporta diferentes configurações de análise, como o método ATR (Reflexão

Total Atenuada), que simplifica a análise de amostras sólidas, líquidas e pastosas, eliminando a necessidade de preparações complexas.^{162,163}

2.4 Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X (XRD, *X-ray Diffraction*) é uma técnica cristalográfica fundamental para a análise estrutural de materiais, permitindo identificar fases cristalinas, estimar parâmetros de rede e obter informações sobre a organização atômica.^{164,165} A geração da radiação ocorre em tubos de raio x, nos quais um filamento metálico, geralmente de tungstênio, é aquecido para liberar elétrons por emissão termiônica. Esses elétrons são acelerados por uma diferença de potencial elevada (30–150 kV) em direção a um alvo metálico (ânodo), comumente de cobre. Ao colidirem com o alvo, os elétrons sofrem desaceleração e promovem transições eletrônicas nos átomos do metal,^{166,167} resultando na emissão de radiação característica, cujo comprimento de onda (~0,154 nm) é compatível com as distâncias interatômicas de sólidos cristalinos.^{168,169} Essa proximidade entre o comprimento de onda dos raios X e as dimensões da rede cristalina torna a técnica altamente eficaz para o estudo da estrutura de diferentes materiais.

Conforme ilustra a Figura 7, quando os raios X, com ângulo de incidência (θ), interagem com os átomos de uma amostra, alguns são desviados de suas trajetórias iniciais com o mesmo ângulo. A defasagem entre os raios X incidentes e os difratados pode resultar em interferências construtivas ou destrutivas. Os feixes refletidos que possuem uma diferença de caminho ótico correspondente a um número inteiro de comprimentos de onda sofrem interferência construtiva, e o padrão resultante é descrito pela lei de Bragg.^{164,165} Por outro lado, para qualquer outro ângulo de espalhamento correspondente a um n fracionário, as ondas refletidas estarão fora de fase, resultando em interferência destrutiva, cancelando-as.^{164,165}

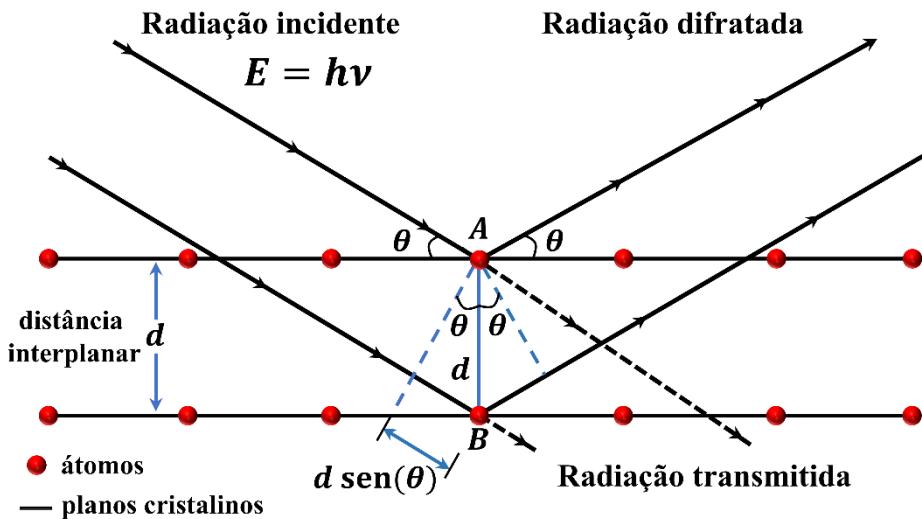


Figura 7: Diagrama ilustrando o fenômeno de difração que ocorre em uma rede cristalina. Duas ondas em fase, são refletidas pelos átomos A e B de um cristal, onde a distância entre seus planos atômicos é d . Para que as ondas permaneçam em fase após a reflexão, o comprimento do percurso CBD precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($n\lambda$). As distâncias CB e BD são iguais e correspondem a $d\text{sen}(\theta)$, levando à relação $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$. Para valores não inteiros de n há interferência destrutiva, cancelando as ondas refletidas. Figura produzida pelo próprio autor.

A intensidade dos feixes espalhados em diferentes planos é medida em função do ângulo de difração, gerando assim o padrão de difração. Isso permite que os compostos cristalinos sejam identificados com base no seu padrão de difração, através das posições angulares e intensidades dos picos. A equação de Bragg permite calcular a distância interplanar (d) em um cristal com base nesses sinais obtidos.¹⁶⁵ Ela é expressa como:

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad (2.8)$$

Onde n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , θ é o ângulo de difração e (d) a distância interplanar. Na análise do GO e seus derivados, o XRD permite identificar a distância interplanar e avaliar o grau de ordenamento estrutural. A presença de grupos funcionais oxigenados modifica significativamente o empacotamento das camadas, aumentando a separação interlamelar e reduzindo o grau de cristalinidade. Esses efeitos resultam no deslocamento, alargamento e diminuição da intensidade dos picos característicos do grafite, em razão do aumento da distância interplanar, da redução do tamanho dos cristalitos e da desordem estrutural introduzida pelo processo de oxidação.

2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva baseada no espalhamento da luz. Quando uma luz monocromática emitida por um laser atinge um material, parte da radiação eletromagnética é refletida por ele. As moléculas presentes no material podem espalhar a radiação incidente de duas formas: elasticamente ou inelasticamente.^{120,158} No espalhamento elástico, a molécula que está num estado mais energético relaxa para seu estado inicial rapidamente (na escala de picosegundos), emitindo um fóton de mesma energia que o fóton do laser. A maior parte da radiação é espalhada dessa forma, esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh, e não retorna informações estruturais ou químicas sobre a amostra. Por outro lado, uma pequena parte da luz também pode ser espalhada de forma inelástica ao interagir com a molécula, e é esse espalhamento que a espectroscopia Raman explora. A Figura 8 ilustra de forma esquemática os processos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes), evidenciando as diferenças de energia entre os fótons incidentes e espalhados.^{149,158,170}

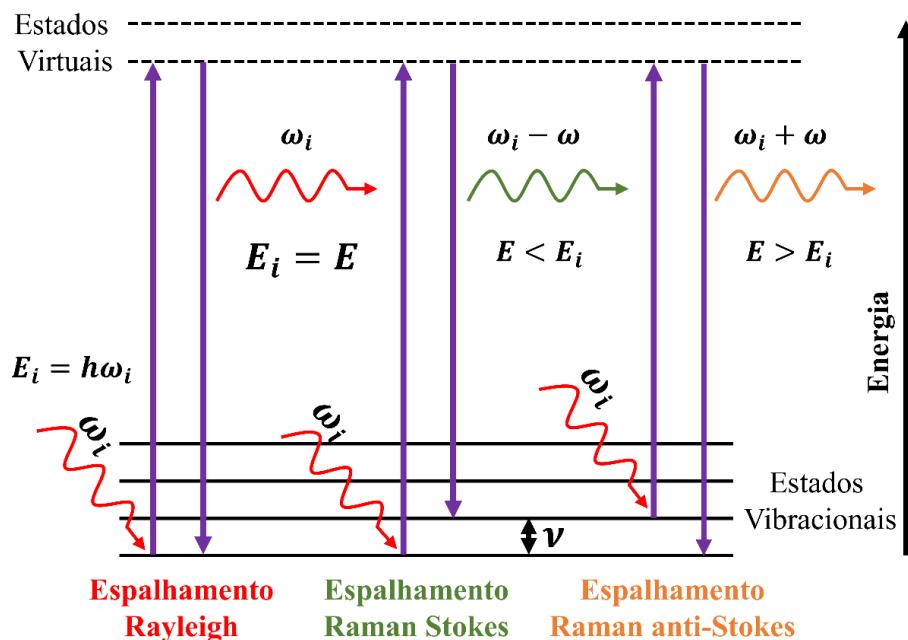


Figura 8: Esquema do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico da luz (Stokes e anti-Stokes). A luz com frequência incidente ω_i é espalhada inelasticamente com frequência $\omega_i - \omega$ (Stokes) e $\omega_i + \omega$ (anti-Stokes). Figura produzida pelo próprio autor.

Os espalhamentos inelásticos são classificados como Stokes e anti-Stokes e estão fortemente relacionados a suscetibilidade elétrica do material, e consequentemente, à

polarizabilidade das moléculas.^{149,158,170} Quando uma molécula pode facilmente formar um momento de dipolo induzido na presença de um campo elétrico, ela é considerada altamente polarizável. No espalhamento Stokes, um fóton incidente interage com a molécula e promove uma transição virtual, durante a qual a molécula é deixada em um estado vibracional mais alto do que o inicial. Como resultado, o fóton espalhado perde parte de sua energia e é emitido com frequência menor (energia mais baixa) do que a da radiação incidente. Já no processo anti-Stokes, os fótons incidentes interagem com moléculas que já se encontram em um estado vibracional excitado; ao relaxarem para o estado fundamental, emitem fótons de energia superior à dos fótons incidentes.^{149,158,170} Esses processos ocorrem tanto em moléculas isoladas quanto em sólidos cristalinos ou amorfos, sendo que, nos sólidos, o espalhamento Raman está associado à criação ou aniquilação de fôons, refletindo a estrutura e a simetria da rede cristalina.

Num espectro Raman, o eixo das abscissas exibe a diferença entre o comprimento de onda da radiação incidente e emitida e resultam no que é chamado de deslocamento Raman. Como cada molécula possui modos vibracionais específicos, os deslocamentos Raman são únicos para cada ligação química em um material, o que permite a obtenção de informações estruturais de um composto.^{149,158,170} A incidência da onda eletromagnética na amostra causa o deslocamento dos íons do material devido ao campo elétrico oscilante da onda, criando momentos dipolares e, consequentemente, polarização induzida no meio. Materiais baseados em carbono, por exemplo, produzem sinais Raman intensos devido à sua alta polarizabilidade, resultante dos elétrons deslocalizados.^{137,171–180} A polarização de um meio modificado pela incidência de campo elétrico oscilante do tipo $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)}$ pode ser descrito por:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \vec{\chi}_i \cdot \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} + \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{u}_i e^{i[(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm \omega) t]} \frac{d\vec{\chi}}{d\mathbf{u}} \\ & + \frac{1}{2} \mathbf{E}_i^2 \cdot \mathbf{u}_i^2 e^{i[(\mathbf{k}_i \pm 2\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm 2\omega) t]} \frac{d^2\vec{\chi}}{d\mathbf{u}^2} + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde $\vec{\chi}$ é o tensor suscetibilidade elétrica do meio, \mathbf{E}_i é o vetor amplitude do campo elétrico incidente, \mathbf{u} é o deslocamento relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos com \mathbf{q} sendo o seu vetor de onda. Os termos \mathbf{k}_i , \mathbf{r} e ω são ω_i são, respectivamente, o vetor de onda, o vetor deslocamento e a frequência angular de oscilação da onda eletromagnética.

Conforme expresso na Equação (2.9), o primeiro termo da equação se refere ao espalhamento elástico de luz (Rayleigh), com a polarização oscilante mantendo a mesma frequência da radiação incidente. O segundo termo descreve o espalhamento Raman de

primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), onde a frequência do sistema oscilante é aumentada ou diminuída de ω , respectivamente. O termo seguinte da Equação (2.9) está relacionado ao espalhamento Raman de segunda ordem, caracterizado por uma mudança de frequência mais pronunciada, e assim sucessivamente.^{173,174,177}

A intensidade espectral, normalmente expressa em unidades arbitrárias (arb. u.), é mostrada no eixo das ordenadas e depende de parâmetros experimentais. A intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização induzida e varia com a polarização da luz espalhada \hat{e}_s na forma $|\mathbf{P} \cdot \hat{e}_s|^2$.^{170,181} Considerando a aproximação onde $q = 0$ (momento nulo) e polarização da luz incidente como \hat{e}_i , a intensidade da luz espalhada em primeira ordem I pode ser expressa como:¹⁴⁸

$$I \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{d\vec{\chi}}{d\mathbf{u}} \right)_{q=0} \mathbf{u}(\omega) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \quad (2.10)$$

Tomando $\hat{u} = \mathbf{u}/|\mathbf{u}|$ como o versor paralelo à direção do deslocamento atômico, pode-se definir um tensor Raman \vec{R} dado por:

$$\vec{R} = \left(\frac{d\vec{\chi}}{d\hat{u}} \right)_{q=0} \hat{u}(\omega). \quad (2.11)$$

Reescrevendo (2.10) em função do tensor Raman, a intensidade da luz espalhada é:

$$I \propto |\hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (2.12)$$

Observa-se a partir da Equação (2.11) que o tensor Raman é influenciado pela simetria das oscilações atômicas que alteram a polarização do meio. Assim, este tensor pode ser determinado por meio da matriz de representação irredutível da simetria do cristal. Quando o tensor Raman de uma oscilação específica é conhecido, um modo de vibração é considerado Raman ativo se a intensidade da radiação espalhada não for zero para uma combinação específica de polarizações da luz incidente e espalhada. Por outro lado, se a intensidade da radiação proveniente do processo de espalhamento associado a um determinado modo vibracional for zero, o modo é considerado não ativo. Portanto, conclui-se que a atividade Raman, conforme expresso nas Equações (2.11) e (2.12), depende da direção das oscilações, determinada pelo tensor Raman, e da geometria do espalhamento, ou seja, das polarizações e direções das radiações incidente e espalhada. Essas condições são conhecidas como regras de seleção Raman, que determinam as combinações possíveis de geometrias de espalhamento.^{170,181}

A espectroscopia Raman desempenha um papel crucial na caracterização do GO, pois fornece informações detalhadas sobre sua estrutura e grau de desordem. Essa técnica

permite identificar a presença de defeitos introduzidos durante o processo de oxidação do grafite, o grau de preservação de domínios sp², bem como estimar o tamanho dos domínios cristalinos por meio da razão entre as intensidades das bandas D e G.^{175,179} Além disso, o Raman é amplamente utilizado para monitorar processos de síntese e redução do GO, verificando modificações estruturais decorrentes da remoção ou reintrodução de OFGs. Essas informações são fundamentais para correlacionar a estrutura do material com suas propriedades elétricas, visto que os defeitos originados de OFGs são essenciais para a detecção de RH e impactam diretamente a condutividade de prótons em GO.^{62,182,183}

2.6 Aspectos Fundamentais da Umidade Relativa e do Desempenho de Sensores de Umidade

2.6.1 Umidade Relativa (RH)

A umidade é definida como a quantidade de vapor de água presente em uma determinada quantidade de ar ou outros gases. Dependendo da forma de quantificação, a umidade pode ser expressa de diferentes maneiras, sendo as mais comuns a umidade absoluta e a umidade relativa. A umidade absoluta (AU) refere-se à massa de vapor de água presente em um determinado volume de ar, também é conhecida como densidade de vapor, geralmente expressa em gramas por metro cúbico.⁹ É uma medida objetiva da concentração de vapor de água e não depende diretamente da temperatura, dada por:

$$AU = \frac{m_v}{V}, \quad (2.13)$$

onde m_v é a massa de vapor de água (g ou kg) e V o volume da amostra de ar (m³). Embora seja fisicamente mais direta, a umidade absoluta é pouco utilizada em medições ambientais rotineiras, pois exige conhecimento preciso da massa de vapor de água e do volume de ar analisado.^{184,185}

A umidade relativa (RH) é uma grandeza adimensional que compara a quantidade de vapor de água presente no ar com a quantidade máxima que o ar pode conter em uma dada temperatura, ou seja, com o ponto de saturação. A RH é definida pela razão entre a pressão parcial do vapor de água presente e a pressão de saturação do vapor (ou de vaporização) de água à mesma temperatura.^{185,186} A medida da RH é expressa em porcentagem (%) e determinada pela expressão:^{185,186}

$$RH(\%) = \frac{p_v}{p_s(T)} \times 100\%, \quad (2.14)$$

onde p_v é a pressão parcial real do teor de umidade no ar e $p_s(T)$ é a pressão saturada do ar úmido na mesma temperatura (ambos em Bar ou KPa). A pressão de saturação representa a pressão máxima que o vapor de água pode exercer no ar antes de ocorrer a condensação. Como essa pressão é dependente da temperatura, a RH também varia em função dela.¹⁸⁷ Desse modo, o mesmo conteúdo de vapor de água pode resultar em diferentes valores de RH em temperaturas distintas. Assim, a RH não representa a quantidade absoluta de vapor de água, mas sim o quanto próximo o ar está da saturação, sendo altamente útil para aplicações ambientais e meteorológicas.

A pressão de vaporização $p_{vap}(T)$ cresce exponencialmente com o aumento da temperatura, sendo descrita pela Equação (2.15) de Clausius-Clapeyron, um modelo termodinâmico fundamental que relaciona o equilíbrio entre fases (líquida e gasosa) de uma substância pura.¹⁸⁴ Essa equação é dada por:

$$\ln\left(\frac{p_{vap}}{p_0}\right) = -\frac{L_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad (2.15)$$

onde p_{vap} é a pressão de vaporização a uma temperatura T , p_0 é a pressão vaporização a uma temperatura de referência T_0 , L_{vap} é o calor latente de vaporização da água ($\sim 2,260 \times 10^3 \text{ J/kg}$) e R a constante universal dos gases ($\sim 8,314 \text{ J/mol} \times \text{K}$). A Figura 5 ilustra a variação da pressão de vapor de alguns líquidos em função da temperatura. Essa equação mostra que em temperaturas mais altas, o ar pode conter mais vapor de água antes de atingir o ponto de saturação. Em sensores de umidade, isso significa que, para uma mesma umidade absoluta, o valor da RH será menor em temperaturas elevadas e maior em temperaturas mais baixas.^{185,187}

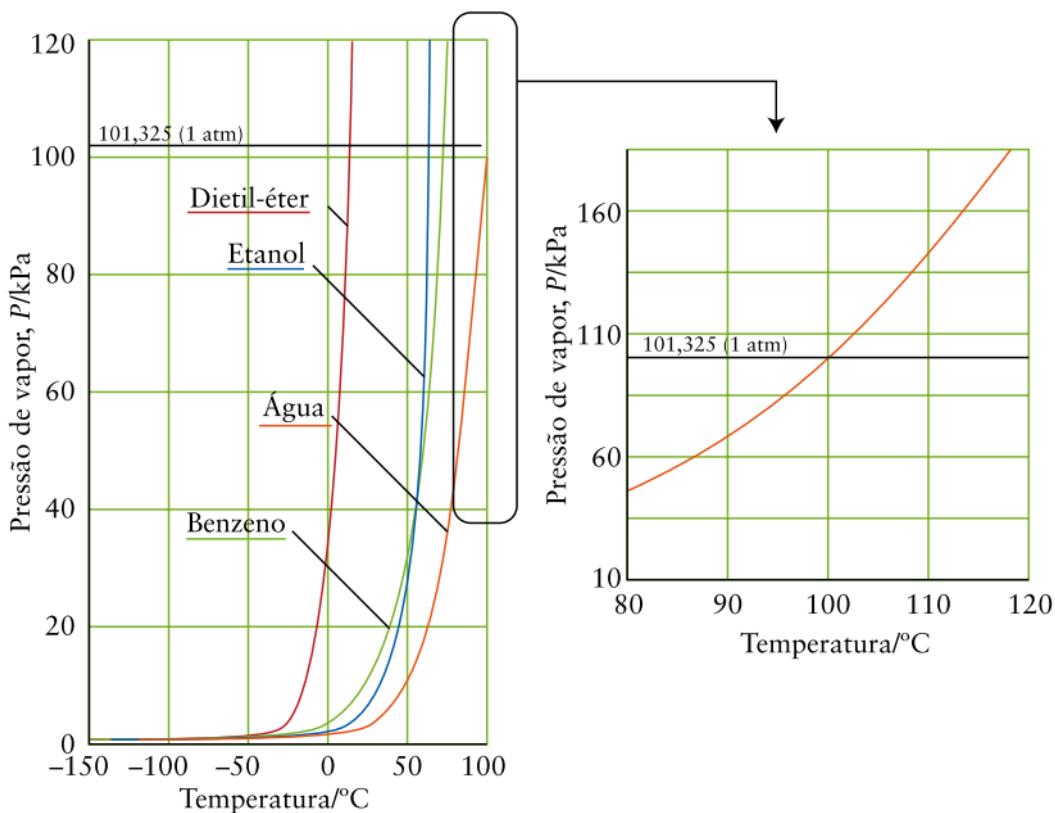


Figura 9: A pressão de vapor dos líquidos aumenta acentuadamente com a temperatura, como ilustrado para o dietil-éter (vermelho), etanol (azul), benzeno (verde) e água (laranja). O ponto de ebulação normal corresponde à temperatura em que a pressão de vapor atinge 1 atm (101,325 kPa). Nota-se que a curva do etanol, cujo calor latente de vaporização é maior que a do benzeno, cresce mais rapidamente, em conformidade com a equação de Clausius-Clapeyron. O diagrama à direita destaca a variação da pressão de vapor da água nas proximidades de seu ponto de ebulação normal. Figura retirada de Peter Atkins.¹⁸⁴

Para a caracterização de sensores de umidade, a RH precisa ser controlada com precisão em ambientes laboratoriais. Isso geralmente é feito utilizando câmaras climáticas ou sistemas selados nos quais a RH é ajustada por meio da mistura de fluxos de ar seco e úmido, ou por meio do equilíbrio com soluções salinas saturadas, que mantêm níveis específicos e estáveis de RH em função da temperatura. A Tabela 1, compilada a partir de valores aceitos da literatura, mostra os valores típicos de RH gerados por soluções saturadas mais utilizadas como LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl e K₂SO₄ nas temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C.^{188–190} Esses pontos são largamente usados como padrões secundários de calibração, garantindo estabilidade e reproduzibilidade nos testes de sensores. Em arranjos mais sofisticados, controladores digitais de RH com retorno/resposta por sensores

de referência permitem variações contínuas e programadas de RH, facilitando a análise da resposta dinâmica do sensor, como histerese, tempo de resposta e recuperação.^{76,85,191–193} A geração controlada da RH é, portanto, essencial para garantir reproduzibilidade e precisão nos testes de desempenho de dispositivos sensores.

Tabela 1: Valores de umidade relativa de equilíbrio (%) de soluções salinas saturadas e Pentóxido de fósforo a 15 °C, 20 °C e 25 °C. Tabela produzida pelo próprio autor com dados da ASTM E104-02 – Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions.¹⁸⁹ Os valores estão expressos em porcentagem de umidade relativa gerada em sistemas fechados com temperatura controlada.

Solução Salina Saturada		Temperatura (°C)			
		15	20	25	30
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	~0,0	~0,0	~0,0	~0,0
Cloreto de lítio	LiCl	11,3 ± 0,3	11,3 ± 0,3	11,3 ± 0,3	11,3 ± 0,3
Acetato de potássio	CH ₃ COK	23,4 ± 0,4	23,1 ± 0,3	22,5 ± 0,4	21,6 ± 0,6
Cloreto de magnésio	MgCl ₂	33,3 ± 0,3	33,1 ± 0,2	32,8 ± 0,2	32,4 ± 0,2
Brometo de sódio	NaBr	57,6 ± 0,4	59,1 ± 0,5	57,6 ± 0,4	56,0 ± 0,4
Cloreto de sódio	NaCl	75,6 ± 0,2	75,5 ± 0,2	75,3 ± 0,2	75,1 ± 0,2
Cloreto de potássio	KCl	85,9 ± 0,4	85,1 ± 0,3	84,2 ± 0,3	83,6 ± 0,3
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	97,9 ± 0,7	97,6 ± 0,6	97,3 ± 0,5	97,0 ± 0,4

2.6.2 Medidas de Corrente e Tensão (I–V)

Em sensores cuja resposta é baseada em tensão, corrente ou outras propriedades elétricas, a caracterização por curvas I–V é fundamental para avaliar o comportamento do dispositivo e otimizar seu desempenho sob diferentes estímulos.^{194–196} Essa técnica consiste na aplicação controlada de uma tensão contínua (*V*) entre os eletrodos do dispositivo e na medição da corrente elétrica (*I*) resultante. A tensão, expressa em volts, representa o trabalho necessário para deslocar cargas elétricas, enquanto a corrente, medida em Ampères, quantifica o fluxo dessas cargas por unidade de tempo.

Em sensores resistivos, a análise da curva I–V pode revelar um comportamento ôhmico, caracterizado por uma relação linear entre corrente e tensão (conforme a Lei de Ohm), ou não ôhmico, quando há assimetrias ou não linearidades associadas à presença de barreiras de potencial, efeitos de retificação (barreira tipo Schottky) ou mecanismos

alternativos como condução por tunelamento e hopping.^{195–197} Barreiras de potencial correspondem a regiões em que a energia mínima necessária para o movimento das cargas é elevada, restringindo o fluxo de corrente. Quando essas barreiras ocorrem em interfaces metal–semicondutor, podem originar junções do tipo Schottky, caracterizadas por condução preferencial em uma direção. Em materiais nanoestruturados ou desordenados, como o óxido de grafeno, elétrons podem se deslocar entre sítios da rede sp² interrompida por defeitos ou grupos funcionais oxigenados através do mecanismo de hopping, ou atravessar barreiras finitas mesmo sem energia suficiente por meio do tunelamento, contribuindo para comportamentos I–V não lineares.

Além da condução eletrônica, o transporte de prótons no GO desempenha papel relevante, especialmente em sensores de umidade. O mecanismo de Grotthuss envolve a transferência sequencial de prótons ao longo de uma rede de ligações de hidrogênio entre moléculas de água adsorvida, enquanto a condução veicular corresponde ao movimento físico de íons hidrônio (H_3O^+) através da camada de água. Esses mecanismos modulam a condutividade do GO de forma dependente da umidade relativa, afetando a sensibilidade, a histerese e o tempo de resposta do sensor.

Além de caracterizar o tipo de condução, a curva I–V é sensível a mudanças provocadas pela interação com analitos, como moléculas de água ou gases. Essas interações afetam a densidade e a mobilidade dos portadores de carga, modificando sua resistência elétrica R , o que se reflete diretamente na forma da curva I–V.^{9,21,22,198,199} A R pode ser obtida pela inclinação da curva no regime linear, de acordo com a Lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.16)$$

Em um resistor ideal, a Equação (2.16) permanece válida em diferentes regimes de tensão e corrente. Quando submetido a uma tensão alternada, seu valor de resistência é independente da frequência, e os sinais de corrente e tensão permanecem em fase, indicando que os efeitos capacitivos e indutivos são desprezíveis em relação ao resistivo.²⁰⁰ Em sensores de umidade, a adsorção de moléculas de água pelos OFGs altera diretamente a resistência elétrica do óxido de grafeno, que passa a variar em função da RH.^{67,68,87} Nesse contexto, a corrente medida para uma tensão constante serve como indicador da umidade ambiente, com a resistência representada por uma função $R(RH)$ da umidade.

A Figura 10 ilustra diferentes aspectos do comportamento elétrico em sensores de RH obtidos a partir de medidas I–V. No esquema da Figura 10a, apresenta-se a estrutura de um sensor de GO, em que a aplicação de uma V resulta na passagem de I através do

dispositivo. Destaca-se a superfície do GO, rica em OFGs que favorecem a condução protônica via mecanismo *Grotthuss*.²⁰¹ Na Figura 10b, observa-se uma curva I–V com comportamento ôhmico, caracterizado pela relação linear e simétrica entre corrente e tensão, permitindo determinar a R diretamente a partir da inclinação da reta ($\Delta V / \Delta I$). Em contraste, a Figura 10c exibe um comportamento não ôhmico, no qual a corrente cresce de forma exponencial com a tensão aplicada. Esse perfil é típico de dispositivos semicondutores, tais como diodos *p–n*, junções metal–semicondutor (*Schottky*), LEDs, fotodiodos e transistores bipolares e heteroestruturas, nos quais a condução é governada por barreiras de potencial e processos de injeção de portadores.^{195,196,202,203} No GO, comportamentos semelhantes podem ocorrer devido à presença de barreiras em interfaces, estados de armadilhamento, tunelamento assistido por campo, *hopping* eletrônico e condução protônica, resultando em características I–V não lineares.^{204–206}

Na Figura 10d, observa-se que, com o aumento da umidade, a corrente medida para uma mesma tensão se eleva, refletindo a influência da adsorção de moléculas de água na condutividade do GO. A combinação de mecanismos de transporte – *Grotthuss*, condução veicular, *hopping* e tunelamento eletrônico – explica o comportamento observado, enquanto a densidade e distribuição de grupos funcionais modulam a mobilidade dos portadores. Alguns estudos, entretanto, relatam comportamento inverso, em que a presença de água reduz a condutividade, tema que será aprofundado na Seção 3.7.

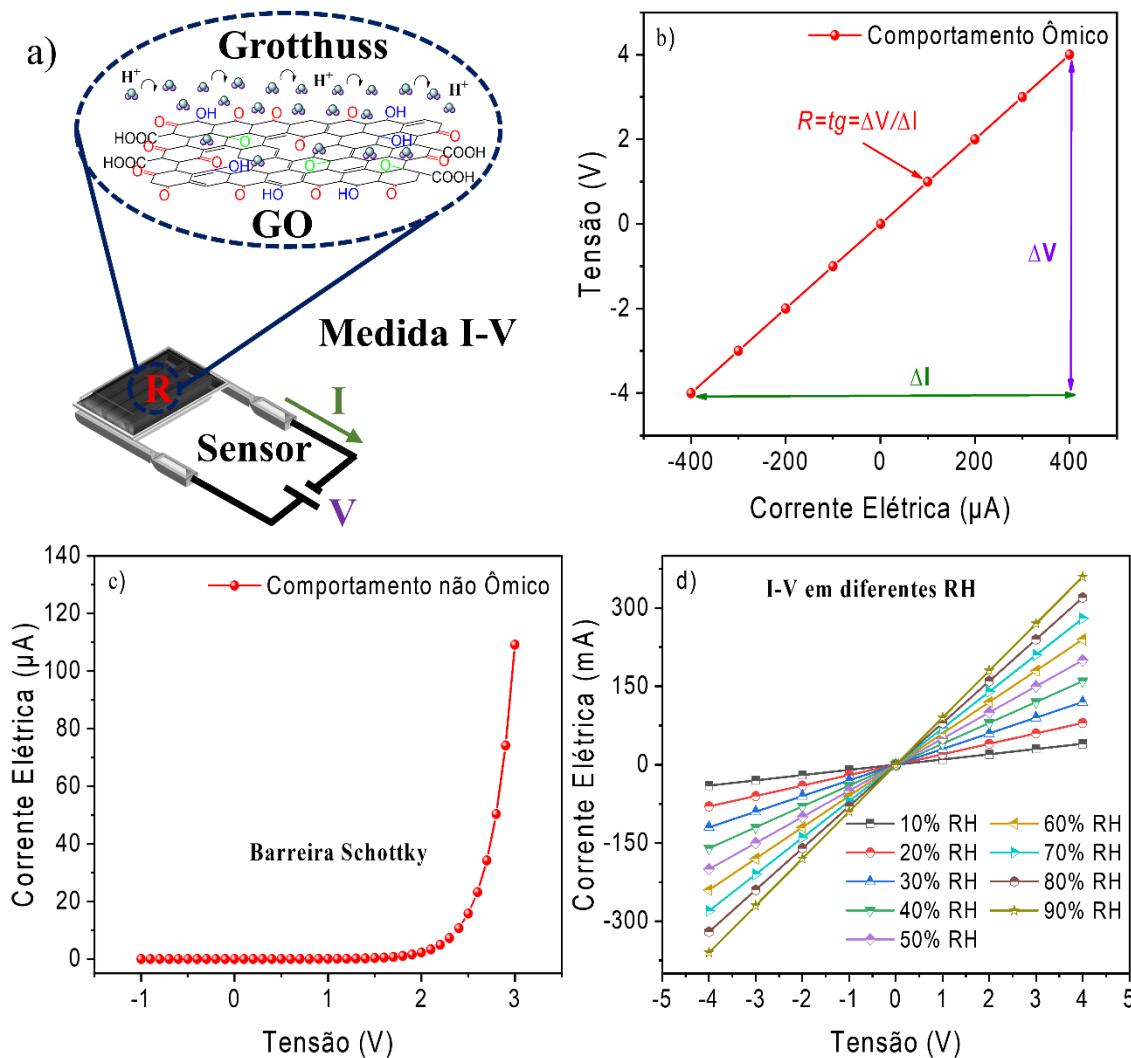


Figura 10: Medidas de corrente versus tensão (I–V) em dispositivos. Em (a) representação esquemática de um sensor baseado em GO submetido a uma tensão de para obtenção da curva I–V, destacando o papel do mecanismo de salto de prótons (Grotthuss); (b) Curva I–V com comportamento ôhmico, caracterizado por uma resposta linear; (c) Curva I–V não ôhmica, indicando que o transporte de carga é dependente da tensão aplicada e (d) Conjuntos de curvas I–V obtidas em diferentes RH, evidenciando a sensibilidade elétrica do sensor à variação da umidade. Figura produzida pelo próprio autor.

Entre as principais vantagens das medidas I–V destacam-se: (i) a simplicidade e versatilidade experimental (ii) baixo custo relativo da técnica (conduzida por fontes de tensão programáveis (*source-meters*) e multímetros de alta precisão); (iii) a alta sensibilidade a variações mínimas na estrutura eletrônica do sensor; (iv) a rapidez na obtenção dos resultados; e (v) a capacidade de diagnóstico de falhas, como perda de contato ou degradação de eletrodos.²⁰⁷ Além disso, por meio de medições I–V é possível realizar tanto a calibração quanto o monitoramento contínuo do desempenho dos sensores.

2.6.3 Sensibilidade e Linearidade

A sensibilidade e a linearidade da resposta são parâmetros fundamentais para avaliar o desempenho e a confiabilidade de sensores de umidade. A sensibilidade representa a capacidade do sensor de detectar variações no estímulo (neste caso, a umidade relativa), enquanto a linearidade determina o quanto proporcional é essa resposta em relação à variação do estímulo.^{194,208} Sensores com alta sensibilidade, mas resposta não linear, podem exigir algoritmos complexos de calibração; por outro lado, sensores com resposta linear, ainda que moderadamente sensíveis, são mais facilmente interpretáveis e integráveis a sistemas embarcados.^{209,210} Este capítulo explora as definições formais, diferenças entre formas de sensibilidade, e a importância da linearidade para aplicações práticas.

A sensibilidade (S) de um sensor é definida como a taxa de variação de um parâmetro físico (Y) medido em função da variação da umidade relativa (% RH).^{34,211} Pode ser expressa por:

$$S = \frac{\Delta Y}{\Delta RH} = \frac{Y_{RH_{maior}} - Y_{RH_{menor}}}{RH_{maior} - RH_{menor}} \quad (2.17)$$

onde Y representa a resposta de saída do sensor, a qual depende da arquitetura do dispositivo de detecção, podendo corresponder à impedância (Z), tensão (V), resistência (R), corrente (I), condutância ($G = I/V$), capacitância (C), ganho de potência ou valor de frequência de ressonância (f_0) do dispositivo em relação ao tempo. Esta definição é

chamada de sensibilidade absoluta e é expressa na unidade do sinal de Y por % de RH. A

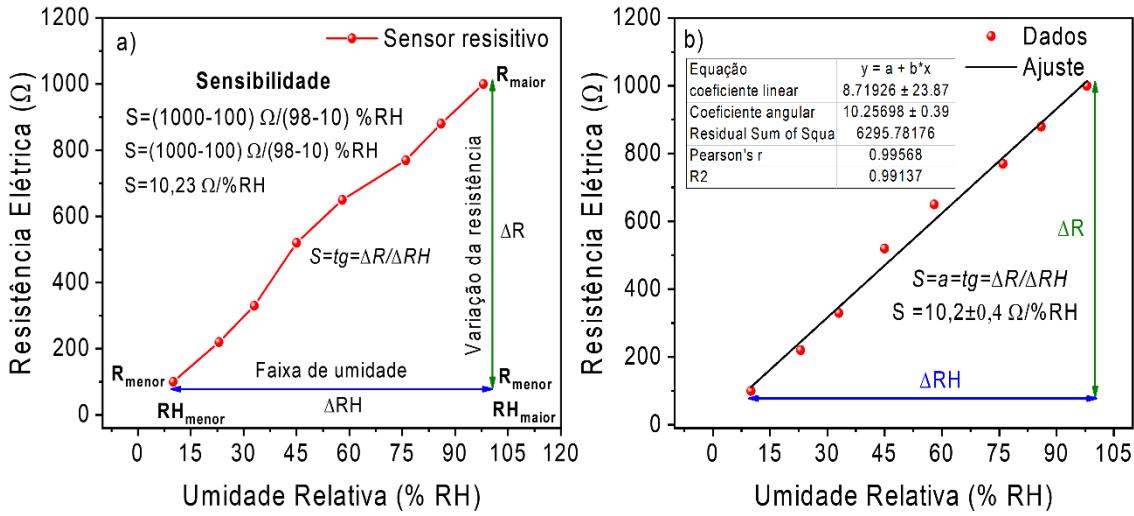


Figura 11a apresenta um exemplo de cálculo da sensibilidade para um sensor do tipo resistivo.

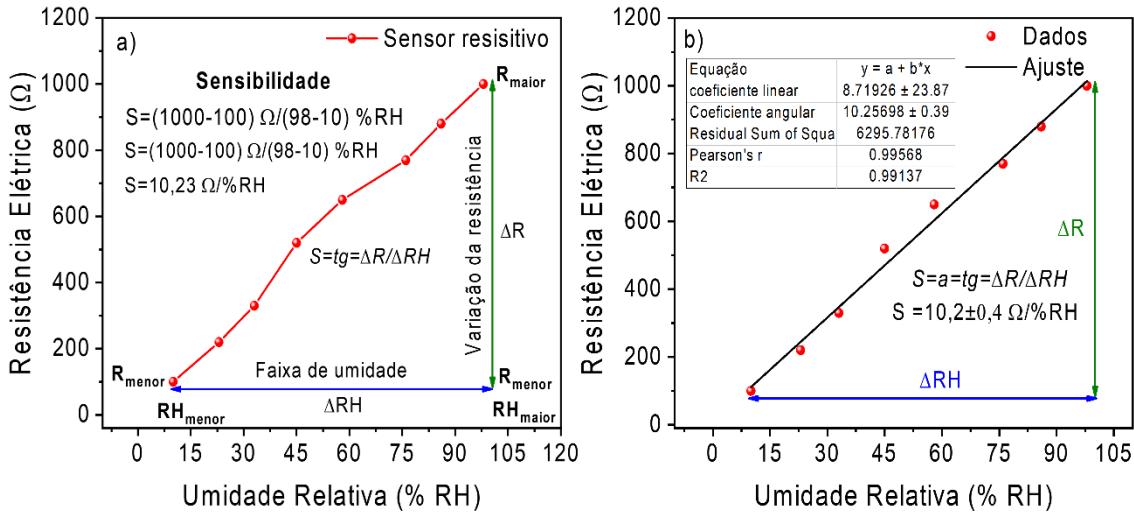


Figura 11: Comportamento de um sensor resistivo frente à RH do ar. (a) Curva experimental representando a variação da resistência elétrica do sensor em função da umidade relativa (%RH), destacando o cálculo da sensibilidade (S), definida como a razão entre a variação de resistência (ΔR) e a variação de umidade (ΔRH). (b) Ajuste linear dos dados experimentais, com equação da reta e parâmetros estatísticos (coeficiente angular e coeficiente de determinação R^2). A sensibilidade do sensor corresponde ao coeficiente angular da reta ajustada, expressa em $\Omega / \% \text{RH}$. Figura produzida pelo próprio autor.

Embora a Equação (2.17) seja coerente e amplamente utilizada na literatura de sensores, ela não permite a comparação direta entre dispositivos com diferentes tipos de resposta de saída, como por exemplo sensores capacitivos e resistivos. Nesses casos, para possibilitar uma avaliação comparativa entre tecnologias distintas, é comum utilizar a

sensibilidade normalizada. Essa abordagem considera a variação relativa da resposta elétrica em relação ao seu valor inicial (geralmente sob condição seca ou de referência), dividida pela variação percentual da umidade relativa.^{34,75,204,212} A sensibilidade normalizada é definida por:

$$S(\%) = \left[\frac{Y_{RH_x} - Y_{RH_0}}{Y_{RH_0}(RH_x - RH_0)} \right] \times 100\% \quad (2.18)$$

onde Y_{RH_0} é o valor da resposta elétrica na umidade relativa de referência (normalmente a mais baixa) RH_0 , Y_{RH_x} a resposta elétrica na umidade relativa RH_x no nível mais alto, e $RH_x - RH_0$ representa a faixa de umidade considerada.

Independentemente da equação utilizada para calcular a sensibilidade, é fundamental que o sensor apresente uma resposta proporcional à variação de RH dentro da faixa de interesse. Em um dispositivo ideal, essa proporcionalidade permite interpretar o sinal elétrico de saída de forma direta e precisa. O grau de linearidade pode ser quantificado por meio de um ajuste de regressão linear, em que o coeficiente angular é a sensibilidade e o linear indica o valor da resposta elétrica sob condição de RH igual a 0 %. A qualidade do ajuste é avaliada pelo coeficiente de determinação R^2 , sendo que valores próximos de 1 indicam forte correlação linear. Em contrapartida, valores reduzidos de R^2 sugerem comportamento não linear, dificultando a calibração direta e comprometendo a confiabilidade das medições.

Conforme mostrado na

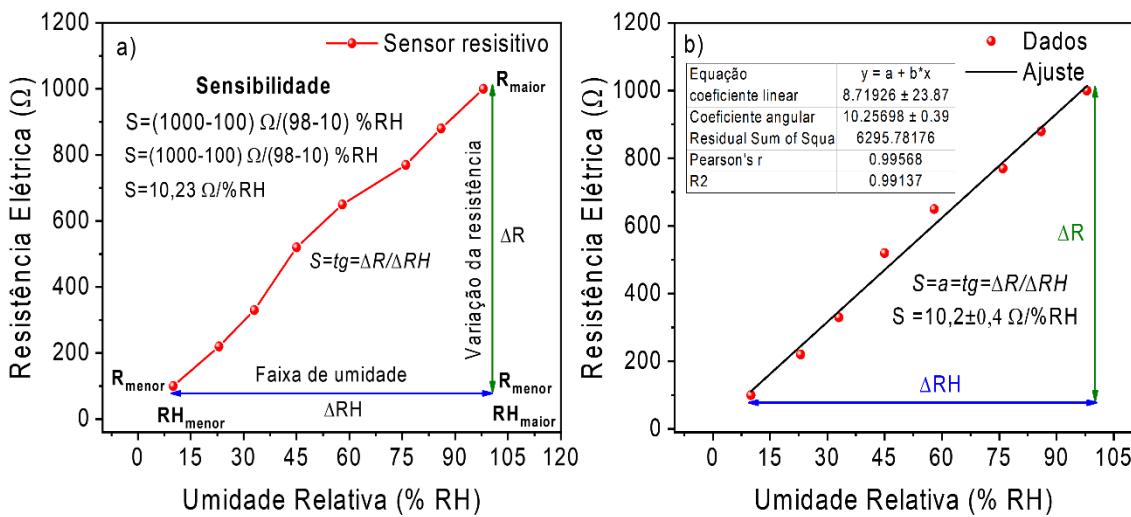


Figura 11b, o ajuste linear dos dados experimentais apresentou excelente concordância com os valores medidos, evidenciada por um coeficiente de determinação $R^2 = 0,99$ e um coeficiente angular de $S = 10,2 \pm 0,4 \Omega/\%RH$, o que confirma a linearidade e, consequentemente, a robustez do sensor na faixa analisada. Assim, um sensor de umidade eficiente deve aliar a elevada sensibilidade a uma resposta aproximadamente linear. Essa

combinação garante que pequenas variações na umidade relativa se traduzam em alterações mensuráveis e previsíveis na saída elétrica, minimizando erros sistemáticos e simplificando os processos de calibração.

2.6.4 Histerese

Em sensores de umidade, a histerese é definida como a dependência da resposta elétrica não apenas do valor instantâneo da RH, mas também do histórico de variação desse parâmetro. Em outras palavras, para um mesmo valor de RH, a resposta do sensor pode diferir conforme o material sensível esteja em processo de adsorção (umidade crescente) ou dessorção (umidade decrescente). Esse comportamento evidencia uma irreversibilidade parcial nas interações entre as moléculas de água e o material ativo, configurando-se como um parâmetro crítico para a avaliação da estabilidade e da repetibilidade do dispositivo. A magnitude da histerese é usualmente quantificada em termos percentuais, a partir da diferença relativa da resposta elétrica em um ponto específico de RH durante os ciclos de subida e descida, normalizada pela faixa total de resposta do sensor, expressa como:^{21,73,75}

$$H(\%) = \left(\frac{|Y_{ads} - Y_{des}|}{Y_{max} - Y_{min}} \right) \times 100\%, \quad (2.19)$$

onde os parâmetros Y_{ads} e Y_{des} representam os valores da resposta elétrica do sensor durante os processos de adsorção e dessorção, respectivamente, para uma mesma RH , e Y_{max} e Y_{min} correspondem aos valores máximos e mínimos da resposta elétrica ao longo de todo o ciclo completo de variação de umidade. A histerese pode ser representada graficamente como um loop fechado entre as curvas de adsorção e dessorção, conforme ilustrado na Figura 12a. Já o gráfico de barras da Figura 12b apresenta a histerese em termos percentuais ao longo da faixa de RH, destacando os pontos de divergência entre os ciclos de resposta do sensor. Vale destacar que sensores comerciais (Sensirion SHT85, Vaisala HMT370EX, Honeywell HIH-4000) apresentam, em geral, histerese inferior a 5 %, evidenciando o desempenho otimizado desses dispositivos.²¹³⁻²¹⁵

Em sensores de umidade baseados em GO, o aumento da histerese geralmente está associado à presença de grupos funcionais hidrofílicos, à elevada porosidade estrutural e à retenção de moléculas de água nos defeitos ou entre as camadas do material, dificultando a liberação completa da umidade durante o processo de dessorção.^{216,217}

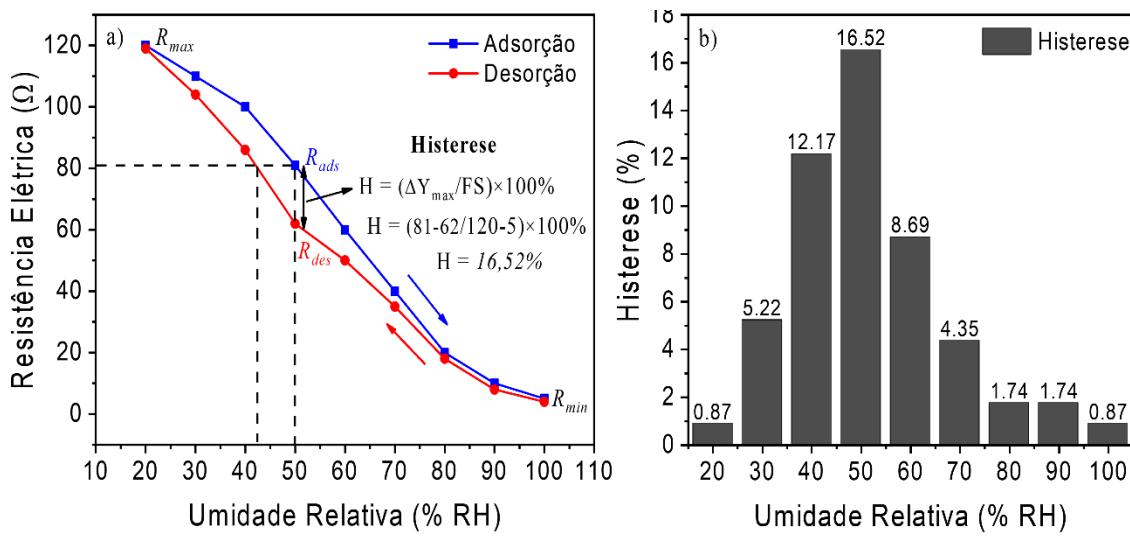


Figura 12: (a) Variação da resistência elétrica do sensor durante os ciclos de adsorção e dessorção em diferentes níveis de RH, evidenciando o comportamento de histerese. (b) Histerese relativa (%) em função da RH, com máximo de 16,52% em 50% RH. Figura produzida pelo próprio autor.

2.6.5 Tempo de Resposta e Tempo de Recuperação

Além da sensibilidade e da linearidade, dois parâmetros dinâmicos são fundamentais para a avaliar o desempenho de sensores de umidade: o tempo de resposta (τ_{res}) e o tempo de recuperação (τ_{rec}). O τ_{res} indica o intervalo necessário para que o sensor atinja 90% da variação total do sinal elétrico após uma mudança abrupta na RH, por exemplo, de 10% para 80% de RH. Por sua vez, o τ_{rec} corresponde ao tempo necessário para que o sensor retorne a 90% do sinal elétrico inicial após a umidade retornar de 80% para 10% de RH.^{74,218,219} A Figura 13 exemplifica essa análise, mostrando a variação da resistência elétrica ao longo do tempo durante um ciclo de adsorção e dessorção de vapor de água.

Esses tempos podem ser medidos experimentalmente, com controle da umidade e registro temporal dos dados, geralmente apresentados em gráficos de sinal elétrico versus tempo. As configurações experimentais mais comuns envolvem sistemas automatizados que injetam misturas de gases, simulação de respiração humana, jatos de ar seco (como nitrogênio) sobre o dispositivo e recipientes com soluções salinas saturadas. Valores menores de τ_{res} e τ_{rec} indicam sensores mais rápidos e responsivos, requerem monitoramento em tempo real da umidade.^{75,218,220,221}

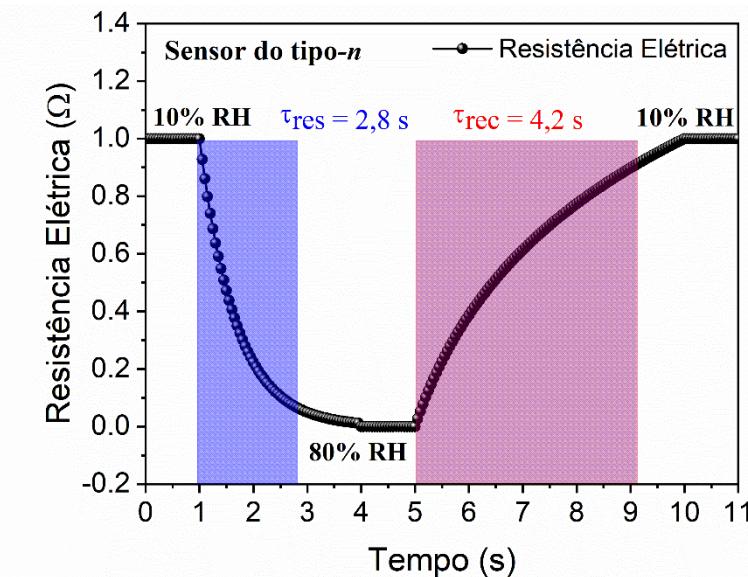


Figura 13: Resposta típica de um sensor de umidade do tipo-*n* à exposição cíclica de vapor d'água, mostrando a variação da resistência elétrica (Ω) em função do tempo (s). As regiões sombreadas em azul e rosa correspondem, respectivamente, às fases de adsorção (exposição a maior RH) e dessorção (exposição a menor RH). O $\tau_{res} = 2,8\text{ s}$ e o $\tau_{rec} = 4,2\text{ s}$ refletem a rapidez do sensor em cada uma dessas etapas. Figura produzida pelo próprio autor.

Em sensores de umidade baseados em GO, os tempos de τ_{res} e τ_{rec} são fortemente influenciados pelas características estruturais e químicas do material incluindo sua morfologia, presença de defeitos estruturais, espessura da camada ativa, grau de oxidação e quantidade e natureza dos OFGs.³⁷ Camadas sensíveis mais finas e com alta área superficial favorecem a difusão rápida das moléculas de água, reduzindo ambos os tempos e tornando o sensor mais responsivo.^{93,220,222,223} Por outro lado, camadas espessas ou densamente empilhadas de GO dificultam o transporte de umidade, elevando os tempos envolvidos.^{93,220,222,223} A presença moderada de grupos funcionais hidrofílicos, facilita a adsorção sem comprometer a dessorção, contribuindo para tempos de resposta e recuperação mais curtos.^{76,192,224} Um excesso de OFGs fortemente interativos também pode retardar a etapa de recuperação, devido à maior dificuldade de liberação das moléculas adsorvidas.^{87,224,225} Além disso, a incorporação de dopantes, como nanopartículas metálicas (AgNPs, CuNPs e AuNPs), pode aumentar a condutividade elétrica e melhorar a sensibilidade, acelerando a resposta do dispositivo.²²⁶⁻²²⁸

2.7 Princípio de Funcionamento dos Sensores de Umidade

Embora inúmeros estudos tenham investigado sensores de umidade baseados em GO, a definição clara de sua natureza elétrica (material do tipo-*n* ou -*p*) sob diferentes condições de umidade, bem como os mecanismos exatos de interação entre os OFGs e as moléculas de água, ainda permanece controversa.⁸⁵ Para compreender esse fenômeno, os autores analisaram a condutividade do GO em atmosferas seca e úmida. Segundo Tu et al., a natureza elétrica do GO em ambiente seco é fortemente influenciada pelos OFGs presentes na estrutura, que podem retirar ou doar elétrons à rede de carbono por meio de efeitos indutivos e/ou de ressonância.²²⁹ Os efeitos indutivos ocorrem quando há diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados em uma molécula. Esse desbalanceamento faz com que os elétrons da ligação covalente sejam deslocados em direção ao átomo mais eletronegativo, gerando uma polarização da ligação. Assim, em OFGs como -OH, o oxigênio atrai a densidade eletrônica da ligação C–O e enfraquece a disponibilidade de elétrons livres na rede π do GO, atuando como um efeito retirador de elétrons. Já os efeitos de ressonância estão associados ao movimento dos elétrons por meio das ligações π . Enquanto o efeito indutivo depende dessa diferença de eletronegatividade e age de forma mais “local”, o efeito de ressonância pode ser muito mais intenso, pois envolve a deslocalização efetiva dos elétrons π ao longo do sistema conjugado. Por isso, em muitos casos, os efeitos de ressonância têm maior peso no comportamento eletrônico global do GO do que os efeitos indutivos. Entre os OFGs, os grupos -C=O, -COOH, -OH e -C–O–C– com ligações sp^3 atuam como grupos aceitadores de elétrons, fazendo com que o GO se comporte como um material do tipo *p*.²²⁹ Por outro lado, grupos -C–O–C– e -OH ligados a sp^2 e atuam como fortes grupos doadores de elétrons por meio de ressonância, e contribuem para que o GO se comporte como material tipo *n*.²²⁹

Diversos trabalhos relataram as alterações nas propriedades elétricas do GO sob condições de umidade.^{84,85,229–231} À medida que os OFGs interagem com moléculas de água, a natureza elétrica (tipo *n* para *p*) do GO pode ser modificada. A literatura apresenta resultados parcialmente convergentes, mas também algumas divergências quanto ao papel eletrônico dos OFGs do GO na presença de água. Haidry et al.⁸⁴ mostraram que, em condições de ar seco, grupos como -OH e -C–O–C– em carbonos sp^3 e carbonilas atuam predominantemente como aceitadores de elétrons, favorecendo um comportamento tipo *p*, enquanto as -OH e -C–O–C– ligados a carbonos sp^2 podem atuar como doadores de elétrons. Na presença de água, moléculas adsorvidas formam fortes ligações de hidrogênio

com os OFGs, estabilizando cargas parciais e reforçando os efeitos já existentes: grupos aceitadores podem ter sua capacidade de extração eletrônica atenuada, mas não convertida em caráter doador, enquanto grupos doadores, especialmente $-\text{OH}$ em sp^2 , têm seu efeito intensificado, reforçando a injeção de densidade eletrônica na rede π . Chen et al.²³² observaram que, nesse cenário, o efeito doador das $-\text{OH}$ em carbonos sp^2 torna-se ainda mais pronunciado do que o efeito retirador dos demais grupos.

Nesse contexto, Chen et al. e Tu et al. também destacam que a predominância relativa entre grupos doadores e aceitadores é decisiva para a resposta elétrica global do GO. Hidroxilas em sp^2 tendem a ter efeito doador mais pronunciado do que o efeito aceitador dos demais grupos, o que explica a contribuição significativa desse tipo de funcionalização para a condução. O resultado global é a alteração do equilíbrio entre doadores e aceitadores, possibilitando a transição do GO entre condução tipo-*n* e tipo-*p*. Experimentalmente, filmes de GO que apresentam diminuição da resistência elétrica com o aumento da RH são classificados como tipo *n*, enquanto aqueles cuja resistência aumenta sob as mesmas condições, são caracterizados como tipo *p*.^{84,85,231,233} De forma geral, há consenso de que as propriedades eletrônicas do GO decorrem da ação combinada e concorrente de diferentes OFGs. Persiste, contudo, debate sobre a intensidade com que a adsorção de água pode modificar esses efeitos, mas não há evidências sólidas de que carbonilas ou carboxilas passem a atuar como doadores.

Considerando esses aspectos, o controle desse OFGs é importante, pois impactam diretamente na condutividade do GO, e consequentemente, nas propriedades de detecção dos sensores de umidade. Desse modo, pode-se alterar a condução do GO (tipo *n* ou tipo *p*) controlando a quantidade dos diferentes OFGs seja por redução térmica,^{84,230,233} química,^{118,234} elétrica,^{235–237} irradiação por laser^{65,96,220} ou pelas condições de síntese do GO.^{78,82,83,119,152,180}

A Figura 14 ilustra o mecanismo de detecção em sensores baseados em GO, no qual os OFGs, como $-\text{OH}$, $-\text{C=O}$ e $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, atuam como sítios ativos para interação com moléculas de água, enquanto os defeitos estruturais permanentes (buracos) facilitam a sua intercalação. Em baixa RH, como mostrado na Figura 14a, as moléculas de água são adsorvidas fisicamente na superfície do GO, onde podem se auto dissociar em radicais $-\text{OH}$ e permanecer fortemente retidas devido à formação de ligações duplas de hidrogênio com os grupos hidroxila do material. Nessa primeira camada adsorvida, as moléculas de

água não podem ser mover livremente devido às restrições ocasionadas pelas pontes de hidrogênio fortes.²³⁸

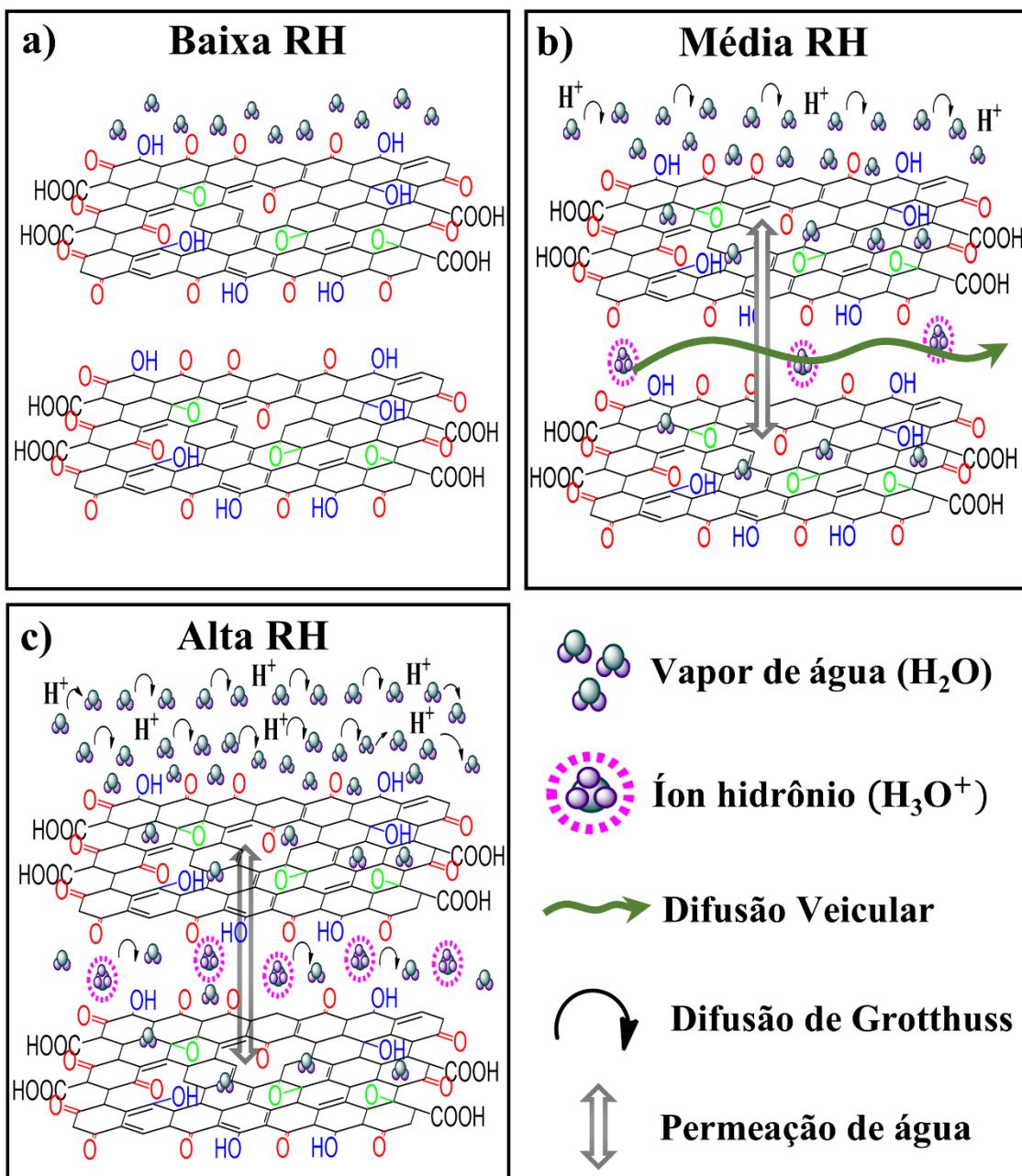


Figura 14: Mecanismo de detecção de moléculas de água adsorvidas no filme de GO em (a) baixa (b) média e (c) alta RH. Figura produzida pelo próprio autor.

À medida que a RH aumenta, formam-se multicamadas de moléculas de água na superfície e no interior do óxido de grafeno, conforme ilustrado na Figura 14b. Essas moléculas interagem com grupos hidroxila e epóxi por meio de ligações de hidrogênio, facilitando a autoionização da água ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$). O próton H^+ liberado combina-se com outro molécula de água ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$) e cria um íon hidrônio (H_3O^+), que podem

difundir-se livremente. Além disso, sob um campo eletrostático, a água adsorvida também pode gerar adicionalmente íons H_3O^+ ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$) contribuindo para o transporte de carga.

O transporte de prótons nesse ambiente aquoso pode ocorrer por dois mecanismos principais: a difusão veicular e a difusão do tipo Grotthuss.^{66,68,90,239} No mecanismo veicular, o transporte os íons H_3O^+ se deslocam fisicamente através do meio como portadores de carga. Durante esse processo, a molécula de H_3O^+ não mantém uma estrutura fixa à medida que interage com moléculas de água vizinhas, ocorre uma reorganização dinâmica da sua camada de hidratação (ou seja, o conjunto de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio ao redor do íon).^{68,239} Essa reorganização contínua permite que o próton se desloque de forma estável, ainda que relativamente lenta, pelo material.

O mecanismo de Grotthuss, por sua vez, também conhecido como “salto de prótons”, não depende do movimento físico do íon hidrônio como um todo. Nesse caso, a condução ocorre por meio de uma rede de moléculas de água interligadas por ligações de hidrogênio, ao longo da qual os prótons (H^+) são rapidamente transferidos de uma molécula para outra por sucessivos eventos de protonação e desprotonação ($2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$).^{201,240} Nesse caso, o que se move é a ligação protônica, e não a molécula em si, permitindo um transporte muito mais eficiente.

Embora a clivagem das ligações de hidrogênio demande energia na faixa de 2 a 3 kcal/mol (0,09–0,13 eV), os processos de condução associados aos mecanismos de Grotthuss requerem energias de ativação menores que 0,4 eV enquanto para o mecanismo de transporte veicular requer energias de ativação superiores a 0,4 eV.^{90,239} Essa diferença energética é explicada pela variação nas massas das espécies iônicas envolvidas, já que o transporte do íon H_3O^+ , com maior massa, exige mais energia em comparação ao H^+ , tornando o mecanismo de Grotthuss energeticamente mais eficiente.

O salto de prótons entre os OFGs do GO é facilitado para grupos hidroxila adjacentes e não adjacentes devido às barreiras de baixa energia de 0,016 eV e 0,12–0,14 eV, respectivamente.^{67,241} Por outro lado, o salto de prótons entre grupos epóxi é relativamente baixo devido à barreira de energia moderada de 0,21 eV para grupos adjacentes e 0,42 eV para grupos não adjacentes.⁶⁷ A presença de grupos $-\text{C}=\text{O}$, tanto no plano basal quanto nas bordas do GO, devido ao seu caráter altamente polar, está associada a defeitos estruturais permanentes, como vacâncias de carbono e buracos na folha. Esses defeitos favorecem a adsorção e a subsequente migração de moléculas de água para as camadas internas do material.^{97,98,101}

Em alta RH (Figura 14c), além da adsorção, a água permeia fortemente nas camadas intermediárias dos filmes GO⁹³, o que contribui para aumentar a distância entre as camadas GO.⁹⁴ À medida que a distância entre as camadas GO aumenta, as interações das ligações H entre as camadas GO diminuem e permitem a formação de canais de água que facilitam a condutividade dos prótons. Portanto, esses fenômenos justificam a mudança significativa na condutividade do filme GO ao interagirem com moléculas de água.

3. Procedimentos Experimentais

Este capítulo descreve, de forma detalhada, os procedimentos experimentais adotados ao longo do desenvolvimento deste trabalho. As etapas incluem a síntese dos materiais GO-I, GO-II e GO-III, bem como a fabricação dos sensores de umidade baseados em cada um desses óxidos de grafeno. Também são apresentados os métodos utilizados para as caracterizações espectroscópicas, estruturais e elétricas dos materiais sintetizados.

3.1 Síntese do Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um material que pode ser obtido quimicamente por oxidação e esfoliação de flocos ou pó de grafite. As folhas GO normalmente contêm vários OFGs cuja abundância e distribuição que podem variar dependendo do método de síntese e do grau de oxidação.^{69,77,81–83,242} Entre os OFGs presentes em GOs, os grupos hidroxila e epóxi são normalmente encontrados em maiores quantidades do que os grupos carbonila e ácido carboxílico.^{79,97,242} Durante a síntese de GO, os processos de oxidação introduzem grandes quantidades de grupos hidroxila e epóxi na rede hexagonal de grafite e quantidades muito baixas de grupos carbonila e carboxila nas bordas da rede hexagonal.^{79,97,242} Para produzir um GO com grandes quantidades de grupos carbonila e carboxila, por exemplo, são necessárias outras etapas de oxidação ou tratamentos químicos.

Neste estudo, os GOs com grau de oxidação alto (GO-I), médio (GO-II) e baixo (GO-III) foram sintetizados a partir de três protocolos distintos, baseados em modificações do método de Hummers, conforme descrito por Ji Chen et al.,⁸¹ Lima et al.^{80,83} e Kim et al.⁸² A síntese detalhada de cada material será apresentada nos capítulos subsequentes, mas alguns aspectos principais são abordados a seguir. Embora o grafite seja o material de partida em todas as rotas, as diferenças morfológicas entre flocos e pó, o tempo de oxidação e o potencial oxidante das espécies químicas utilizadas influenciam significativamente tanto a eficiência do processo quanto a distribuição dos OFGs no GO obtido. O grafite em pó, devido ao seu formato particulado fino, apresenta uma maior área de superfície específica, favorecendo a interação com os agentes oxidantes e, consequentemente, acelerando a oxidação. Por outro lado, o grafite em flocos possui dimensões maiores e estrutura mais compacta e cristalina, características que limitam a área de contato e aumentam a resistência a oxidação.⁵⁶ Dessa forma, a oxidação do grafite em flocos requer condições mais severas ou tempos de reação prolongados em comparação ao grafite em pó.

Além disso, o potencial oxidante da espécie química determina a capacidade de oxidação do grafite, sendo de 1,70, 2,07, 2,42 e 2,80 V para o permanganato de potássio (KMnO_4), ozônio (O_3), oxigênio atômico ($\bullet\text{O}\bullet$) e radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), respectivamente. Em todas as sínteses, o grafite foi submetido a um meio fortemente oxidativo, composto principalmente por ácido sulfúrico concentrado e KMnO_4 , cuja reação química leva à formação de heptóxido de manganês (Mn_2O_7) e trióxido de manganês (MnO_3^+), os principais oxidantes na síntese de GO. No caso do GO-II, a síntese utilizou grafite em flocos, KMnO_4 e um longo tempo de oxidação (120 h), gerando um material com maior densidade de defeitos estruturais devido à ação desses intermediários. Em contraste, os GO-I e o GO-III foram preparados a partir de grafite em pó, com tempos de oxidação reduzidos (2 h 30 min e 2 h 15 min, respectivamente). Além da presença do Mn_2O_7 e MnO_3^+ , a reação do GO-I ocorre em meio aquoso que propicia a formação de $\bullet\text{O}\bullet$ e $\bullet\text{OH}$, o que justifica seu maior grau de oxidação comparado ao GO-I. A Figura 15 resume essas condições, evidenciando os tempos de reação e as espécies ativas responsáveis pela oxidação, reforçando que a escolha dos precursores e do meio oxidante foi planejada para modular o grau de oxidação e a densidade de defeitos estruturais permanentes nos GOs.

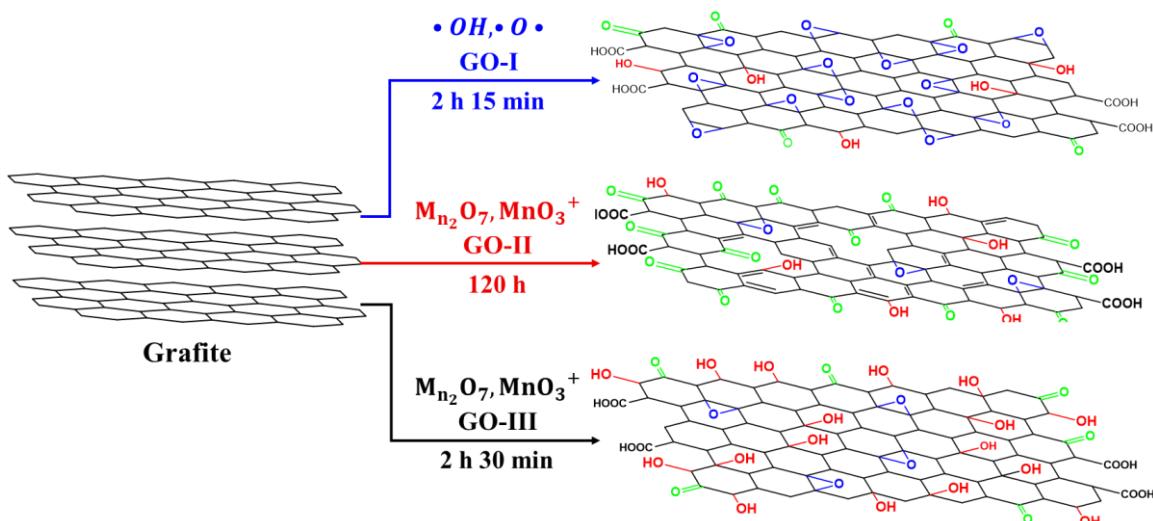
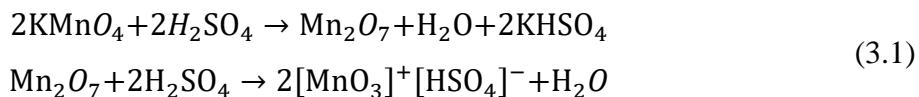


Figura 15: Diagrama esquemático das condições de oxidação destacando o tempo de reação e os agentes químicos oxidantes usados para preparar o GO-I, GO-II e GO-III com diferentes graus de oxidação por meio de variações no método de Hummers. Figura produzida pelo próprio autor.

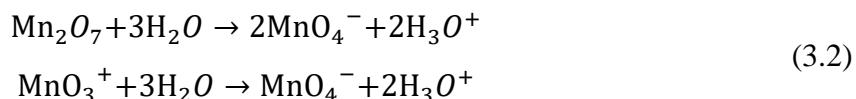
3.1.1 Síntese do Óxido de Grafeno I (GO-I)

Inicialmente, em um *béquer*, 12 mL de água deionizada foram adicionados lentamente a 46 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 98 wt%) sob agitação em um banho de gelo e água, mantendo a temperatura abaixo de 10 °C durante 15 minutos. Na sequência,

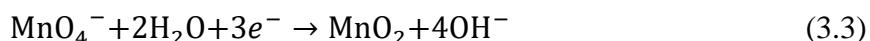
conforme mostrado na Figura 16a, 1,0 g de grafite em pó (Synth G1013.06.AH) foi adicionado à mistura. Em seguida, 3,0 g de permanganato de potássio (KMnO_4) foram incorporados de forma gradual, em três porções, com intervalos de 10 minutos entre cada adição, totalizando 30 minutos. Conforme descrito pela Equação (3.1), a presença de KMnO_4 em meio ácido de H_2SO_4 concentrado (98 wt%) leva à formação do heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7) e do íon trióxido de manganês (MnO_3^+), que são instáveis e precisam de meio altamente desidratante.^{81,83}



Nessa etapa, como temos água misturada com ácido antes do KMnO_4 , o meio deixa de ser “altamente desidratante” e o Mn_2O_7 e MnO_3^+ não são estáveis. O equilíbrio favorece a formação do o íon permanganato (MnO_4^-), dado pela Equação (3.2). Num primeiro momento, poderia se prensar que esse é principal oxidante do GO-II.^{81,83}



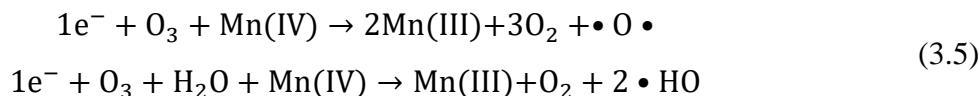
Embora o MnO_4^- seja um dos agentes oxidantes, conforme evidenciado pela tonalidade marrom adquirida pela solução na Figura 16b. Para elucidar de forma mais precisa o sistema, deve-se considerar que múltiplas reações paralelas se processam no meio. Por exemplo, o íon MnO_4^- , ao reagir com a água, pode ser transformado em dióxido de manganês (MnO_2 , manganês no estado de oxidação +4) e íons hidroxila,^{81,83} descrito a seguir.



Além disso, recentemente foi demonstrado por Chen et al.⁸¹ que a adição de água em meio oxidante pode mudar a estequiometria do GO. No seu trabalho, eles mostraram que em adicional a esses oxidantes, em meio aquoso ocorre a decomposição do manganês no estado de oxidação +7 Mn(VII), promovendo a formação do ozônio (O_3), como mostrado pela Equação (3.4). Esse é o principal agente oxidante na síntese do GO-I.



De fato, nosso trabalho anterior⁸³ vai de acordo com o estudo de Chen e também mostra que o O_3 é o principal agente oxidante na síntese do GO-I. Concomitantemente, o Mn(V) decompõe O_3 em oxigênio atômico ($\bullet\text{O}\bullet$), levando assim à formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Essas reações químicas são descritas pela (3.5):



Após a adição do KMnO_4 , a mistura foi transferida para um banho de óleo aquecido e mantida sob agitação mecânica a 40 °C por 2 horas, conforme mostrado na Figura 16b. Em seguida, a dispersão foi resfriada novamente em um banho de gelo e água a 10 °C. Durante o resfriamento, 300 mL de água deionizada gelada foram adicionados lentamente, com agitação constante por 15 minutos, para evitar elevações de temperatura, conforme ilustrado na Figura 16c. Para finalizar o processo de oxidação, 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 30 wt%) foram adicionados à dispersão, interrompendo a reação de oxidação, conforme evidenciado na Figura 16d.

Após o período de descanso, a solução foi centrifugada a 15.000 rpm por 5 minutos para remover resíduos de reagentes. A pasta de GO-I obtida foi misturada em 2 L de uma solução de água deionizada e HCl (proporção 9:1 v/v) e agitado mecanicamente por 10 minutos, seguido de sonicação por 15 minutos a 140 W. A solução foi centrifugada novamente, e esse procedimento foi repetido duas vezes para garantir a remoção de íons oxidantes e impurezas inorgânicas. Por fim, a pasta obtida foi acondicionada em membranas de diálise (Sigma Aldrich D9777-100FT) e imersa em 5 litros de água deionizada, permanecendo sob agitação contínua em temperatura ambiente. A água deionizada foi trocada duas vezes ao dia, até que o pH do sobrenadante da suspensão do GO-I se tornasse neutro (6-7). O material final, representado na Figura 17e, foi transferido para uma placa de Petri e seco em um dessecador contendo sílica gel.

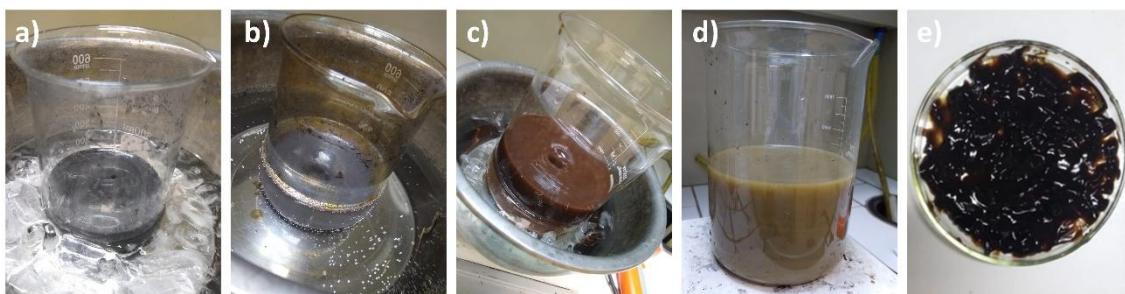
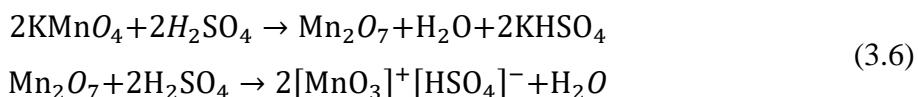


Figura 16: Síntese do GO-I. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) reação submetida a 40 °C; (c) após adição de 300 ml água; (d) solução diluída após inserção de H_2O_2 ; e (e) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.

3.1.2 Síntese do Óxido de Grafeno II (GO-II)

Em um *béquer*, 3,75 g de NaNO₃, 5 g de grafite em flocos (Sigma Aldrich-808067) e 375 mL de H₂SO₄ a 98 wt% foram misturados e submetidos à agitação mecânica constante em banho de gelo, com temperatura aproximada de 5 °C. Nessa etapa inicial, a solução adquiriu uma coloração cinza, característica do grafite em flocos, conforme ilustrado na Figura 17a. Em seguida, para evitar aumentos bruscos de temperatura, 4 porções de aproximadamente 5,6 g de permanganato de potássio (KMnO₄) foram adicionadas em intervalos de 15 minutos ao longo de 1 hora. Após a última adição, a solução permaneceu sob agitação mecânica em banho de gelo por mais 2 horas, garantindo que a temperatura não ultrapassasse 5 °C.

A presença de KMnO₄ em meio ácido de H₂SO₄ concentrado (98 wt%) leva à formação do heptóxido de dimanganês (Mn₂O₇) e do íon trióxido de manganês (MnO₃⁺), conforme descrito pela Equação (3.6). O Mn₂O₇ é o responsável por deixar a dispersão com tonalidade verde escuro, conforme evidenciado na Figura 17b. Essas duas espécies formadas são consideradas as responsáveis pelas mecanismos de oxidação do grafite no método de Hummers e suas variações. Nessa reação, também é formada uma impureza, o bissulfato de potássio (KHSO₄), um sal ácido de potássio que apresenta alta solubilidade em solução aquosa. Ele será posteriormente removido durante as etapas de purificação.



Após as 2 horas, o banho de gelo foi retirado e a mistura continuou sob agitação à temperatura ambiente por 120 horas. Durante esse período, a solução adquiriu uma coloração marrom, confirmado a presença de uma grande quantidade de íons permanganato (MnO₄⁻), conforme ilustrado na Figura 17c. Essa mudança de cor reflete o consumo do Mn₂O₇, o principal agente oxidante nas primeiras 48 horas do processo de oxidação do grafite. Essa etapa inicial (primeira oxidação), similar aos métodos de Hummers e suas variações, resultou em um GO com baixa quantidade de grupos carbonila e alta concentração de grupos epóxi.

A fim de iniciar a segunda etapa de oxidação, a solução obtida foi então transferida para outro *béquer*, sendo mantida sob aquecimento e agitação mecânica. Gradualmente, 700 mL de uma solução 5 wt% de H₂SO₄ foram adicionados em partes iguais ao longo de 1 hora. Com isso, a temperatura foi elevada gradualmente, atingindo 80 °C nos primeiros 30 minutos, momento em que a solução mudou de marrom escuro para amarelo brilhante

(Figura 17d), devido à redução dos íons permanganato. Nos 30 minutos seguintes, a temperatura foi ajustada para aproximadamente 98 °C, e a solução adquiriu uma tonalidade escura devido à formação de dióxido de manganês (MnO_2), como mostrado na Figura 17e. A mistura permaneceu nessa condição por mais 2 horas, sem mudanças visuais adicionais.

Durante a segunda etapa de oxidação, após a adição de água (700 mL) ocorre a reação com os agentes oxidantes advindos da primeira etapa. Consequentemente, há a remoção desses agentes e a formação de um novo oxidante, o íon MnO_4^- , conforme descrito na Equação (3.7). Este íon é o principal responsável pela segunda etapa de oxidação.

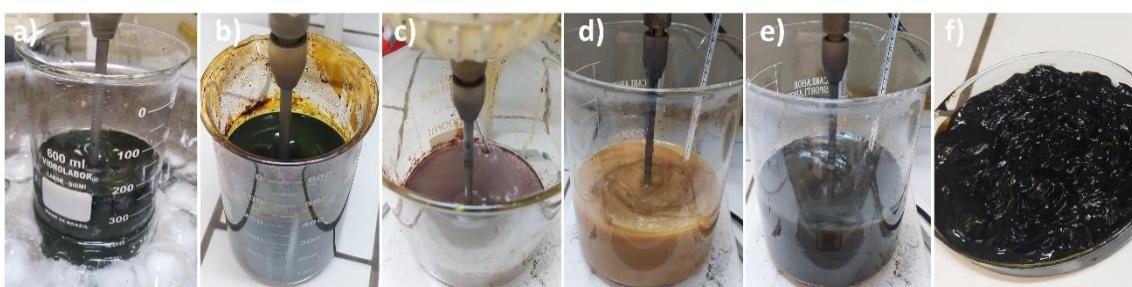
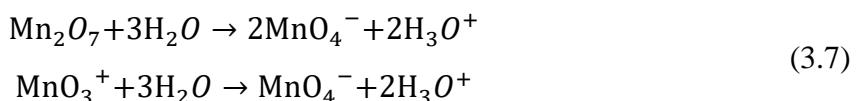


Figura 17: Síntese do GO-II. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) solução após 24 horas de reação; (c) solução submetida a 120 horas de agitação contínua à temperatura ambiente; (d) solução diluída em H_2SO_4 a 5 wt%, sob agitação mecânica contínua e mantida a aproximadamente 80 °C; (e) a solução resultante após 3 horas do início da segunda etapa de oxidação; e (f) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.

O íon MnO_4^- se acopla com os carbonos sp^2 presentes na rede do GO, resultando na formação de um éster cíclico de manganato. Consequentemente, há a quebra das ligações C=C, seguida pela oxidação dos átomos envolvidos nessas ligações. É importante ressaltar que o tipo de função oxigenada formada depende da natureza dos carbonos envolvidos na dupla ligação.²⁴² Quando os carbonos são secundários, formam-se grupos carbonila; já em carbonos terciários, os grupos formados incluem tanto carbonilas (ou cetonas) quanto carboxilas, conforme mostrado na Figura 18. Adicionalmente, ainda nessa segunda etapa de oxidação, ocorre a hidrólise dos grupos epóxi. Para cada grupo epóxi hidrolisado, são gerados dois grupos hidroxila.

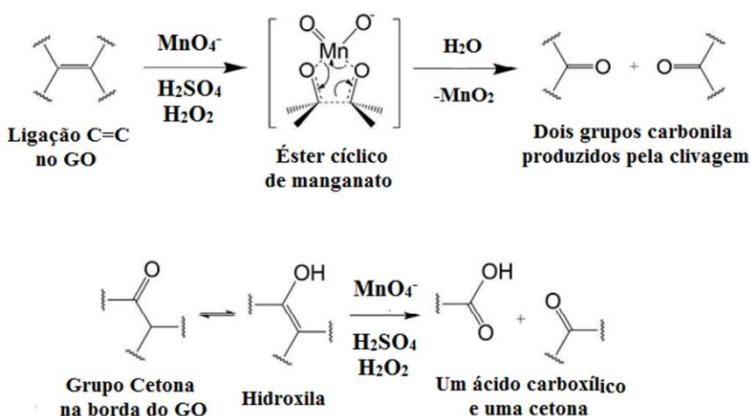
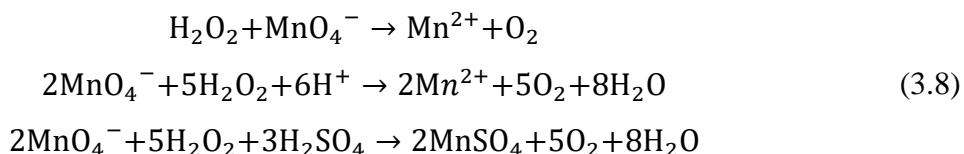


Figura 18: Mecanismos relacionados à quebra oxidativa das ligações C=C durante a segunda etapa de oxidação, mediada pela formação do éster cílico de manganato. Na parte superior, é ilustrada a formação de dois grupos carbonila como resultado da quebra da ligação C=C. Já na parte inferior, observa-se a formação de uma carboxila e de uma carbonila. Apesar de não estar representado na figura, também ocorre a liberação de MnO₂.²⁴²

Após o fim da segunda etapa de oxidação, a temperatura foi reduzida gradualmente para 60 °C e, em seguida, 15 mL de H₂O₂ a 30 wt% foram lentamente adicionados lentamente à suspensão. A adição de peróxido de hidrogênio tem dupla função: interromper o processo oxidativo e reduzir os íons permanganato (MnO₄⁻) a Mn²⁺, que, ao reagirem com o ácido sulfúrico presente, formam sulfato de manganês (MnSO₄), eliminando o contato direto dos íons MnO₄⁻ com as folhas de GO.¹ Esse processo é representado pelas reações descritas na Equação (3.8):

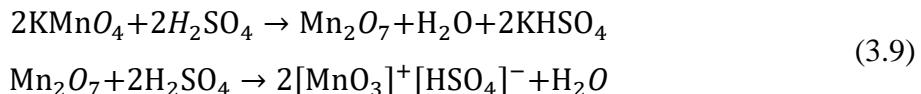


A mistura foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e deixada em repouso por 12 horas, para posteriormente ser realizado os procedimentos de purificação. Após o descanso, a solução foi centrifugada por 5 minutos a 15.000 rpm para remover resíduos de reagentes. O material sólido coletado foi disperso em 2 L de uma solução aquosa de H₂SO₄ e H₂O₂ (5 e 0,5 wt%, respectivamente) e submetido à agitação mecânica por 10 minutos, seguido por sonicação por 15 minutos a 140 W. A solução foi centrifugada novamente, e esse processo foi repetido duas vezes para eliminar íons oxidantes e impurezas inorgânicas. Em seguida, realizaram-se três lavagens com solução de HCl a 3 wt%, sendo que a primeira ficou em repouso por 12 horas antes da centrifugação, facilitando a remoção de sais inorgânicos.

Finalmente, a pasta obtida foi colocada em membranas de diálise (Sigma Aldrich D9777-100FT) e submersa em 5 litros de água deionizada, sendo mantida sob agitação constante à temperatura ambiente. A água deionizada foi substituída duas vezes ao dia até que o pH do sobrenadante da suspensão do GO-II alcançasse valores próximos a neutro (6-7). O material final, como apresentado na Figura 17f, foi transferido para uma placa de Petri e seco em um dessecador contendo sílica gel.

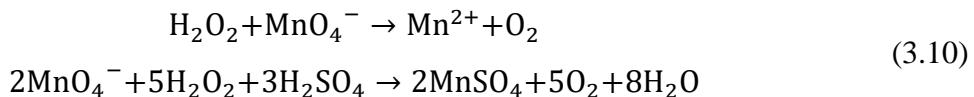
3.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno III (GO-III)

Em um *béquer*, 2 g de grafite em pó (Synth G1013.06.AH) foram misturados a 45 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 98 wt%) e submetidos à agitação constante em um banho de gelo e água durante 2 horas, mantendo a temperatura abaixo de 10 °C. Após esse período, 6 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) foram adicionados lentamente à mistura em três porções iguais, com intervalos de 10 minutos entre cada adição, totalizando 30 minutos. A mistura resultante, como evidenciado na Figura 19a, adquiriu coloração verde escura, indicando a formação do agente oxidante Mn_2O_7 e do íon MnO_3^+ , de modo que:



Durante essa etapa, a temperatura foi monitorada para permanecer abaixo de 10 °C, garantindo o controle do processo de oxidação. Em seguida, a solução foi transferida para um banho de óleo aquecido, com a temperatura ajustada cuidadosamente para 35 °C. Sob essas condições, a dispersão foi agitada por mais 2 horas. Nesse período a mistura passou de verde escuro para marrom, conforme ilustra a Figura 19b-c, indicando que o Mn_2O_7 foi consumido durante a clivagem oxidativa das ligações C=C do grafite.

Para interromper o processo de oxidação, 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 30 wt%) foram adicionados lentamente, promovendo a redução do MnO_4^- a Mn^{2+} , conforme a Equação (3.10).



Essa etapa também ocasionou a mudança de coloração da mistura, passando de marrom para amarelo brilhante (Figura 19d). Em seguida, a suspensão de GO-III foi submetida a uma série de lavagens para purificação. Inicialmente, a mistura foi lavada com uma solução de HCl a 5 wt.% por centrifugação, removendo impurezas residuais.

Posteriormente, foram realizadas lavagens adicionais utilizando apenas água deionizada, também por centrifugação, até que o pH do sobrenadante da suspensão do GO-III atingisse valores próximos à neutralidade (6-7). O material final, mostrado na Figura 19e, foi transferido para uma placa de Petri e submetido à secagem em dessecador contendo sílica gel.

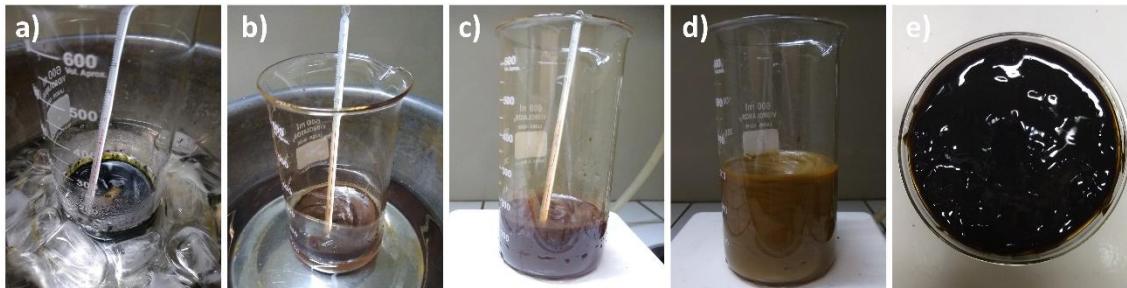


Figura 19: Síntese do GO-III. Em (a) mistura dos reagentes mantida em banho de gelo; (b) reação em agitamento submetida a 35 °C; (c) solução após 2h30min de reação; (d) fim do processo de oxidação após inserção de 10 ml H₂O₂; e (e) a pasta obtida ao término das etapas de purificação. Figura produzida pelo próprio autor.

3.2 Fabricação dos Sensores de Umidade

Os sensores deste trabalho foram fabricados por meio de *drop casting* da solução contendo GO a 1,0 mg/ml em eletrodos interdigitados (IDE) de alumínio. Inicialmente, os substratos de vidro (12,5 mm × 25 mm) foram submetidos ao processo de limpeza com solução de piranha (H₂SO₄:H₂O₂ na proporção 7:3 v/v) a 80 °C por 30 min. Em seguida, foram imersos em uma solução de água deionizada (mili-Q) e detergente alcalino Extran (10:1) numa cubeta de coloração e submetidos a ultrassom de banho por 30 min à 60 °C. Após esse procedimento, os substratos foram cuidadosamente enxaguados diversas vezes com água deionizada, assegurando a completa remoção de resíduos de detergente, e então armazenados em álcool isopropílico (C₃H₇OH). Esta etapa de limpeza é fundamental para a eliminação de impurezas orgânicas e inorgânicas.

Na etapa seguinte, os substratos limpos e secos com fluxo de nitrogênio foram transferidos para um sistema de *gloveboxes* da MBRAUN (Figura 20a), que contém uma câmara de evaporação térmica (Figura 20b). Nessa câmara, o porta-amostras é fixado na parte superior, enquanto na parte inferior encontra-se o cadinho conectado a uma fonte de tensão, no qual são inseridos paletes de alumínio (99,99% de pureza, Kurt L. Lesker). Conforme mostrado na inserção da Figura 20b, na parte inferior encontra-se um cadinho

conectado a uma fonte de tensão, onde são colocados paletes de alumínio marca Kurt L. Lesker (99,99% de pureza).

Após a montagem, a bomba de vácuo foi acionada até que a pressão alcançasse aproximadamente 10^{-6} mBar. Em seguida, a fonte térmica é ativada, e a deposição é monitorada pelo sistema ilustrado na Figura 20c. Esse procedimento aquece o cadiño por efeito Joule, promovendo a fusão e a evaporação do alumínio, conforme mostrado na Figura 20d. O alumínio evaporado condensa-se sobre os substratos, formando filmes finos com padrão delimitado pela máscara utilizada no porta amostras (Figura 20e). A realização do processo sob alto vácuo reduz a temperatura necessária para a deposição e aumenta o caminho livre médio das partículas, favorecendo a formação de filmes uniformes e de alta qualidade.

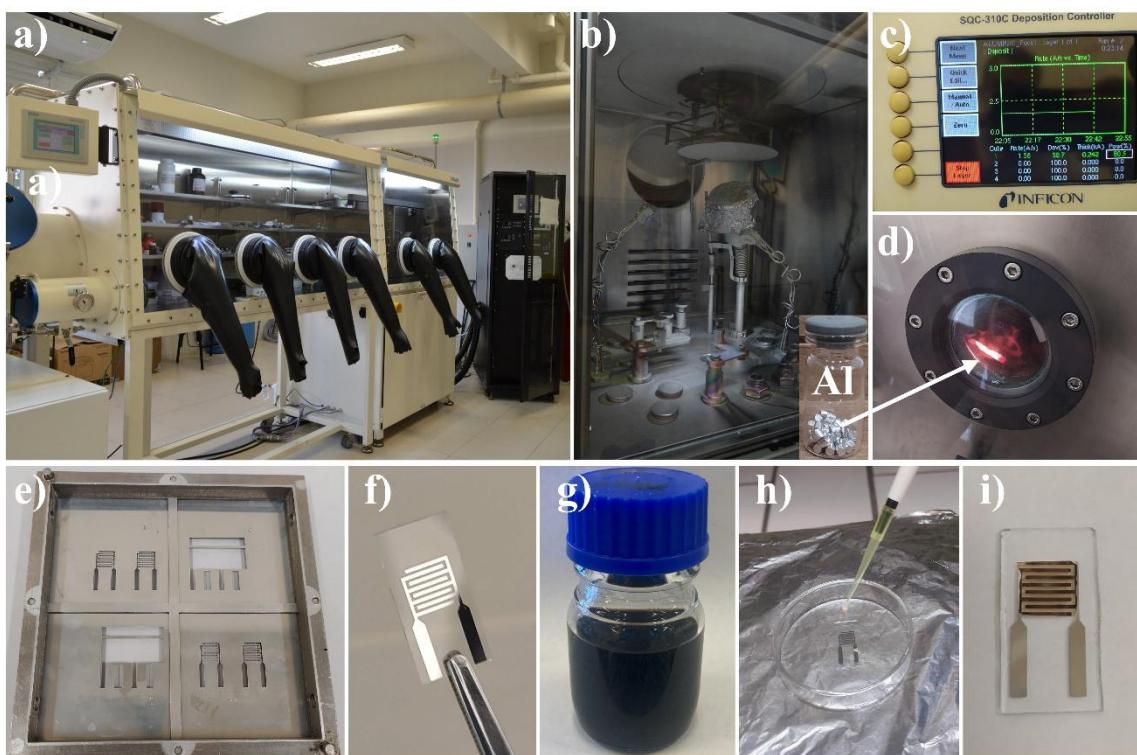


Figura 20: Representação esquemática das etapas realizadas para preparar os sensores de umidade baseados em GOs. Em (a) Glovebox da MBRAUN com sistema de deposição por *sputtering* e evaporação térmica resistiva (b) câmara de evaporação térmica (c) painel de controle e monitoramento dos processos de deposição – IFICON SQC-310C (d) cadiño de alumínio em alta temperatura (e) máscara para deposição do eletrodo interdigitado de Al, (f) eletrodo interditado (g) óxido de grafeno (h) deposição por drop-casting do GO e (i) sensor finalizado.

O resultado final da deposição do alumínio corresponde ao IDE, apresentado na Figura 20f, com área ativa de $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$, espessura de 120 nm, trilhas de 0,5 mm de largura e espaçamento (*gap*) de 0,5 mm. Com os IDEs de alumínio prontos, foram

preparadas as dispersões de GO-I, GO-II e GO-III a 1 mg/mL (Figura 20g). Alíquotas de 40 µL dessas dispersões foram aplicadas sobre os eletrodos utilizando uma micropipeta, por meio da técnica de *drop casting*, como mostrado na Figura 20h. Em seguida, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 60 °C por 2 horas. A Figura 20i apresenta o sensor finalizado com filme de GO depositado sobre o IDE.

3.3 Caracterizações Estruturais e Elétricas do Óxido de Grafeno

Os espectros de transmitância FTIR foram coletados usando um instrumento Bruker Vertex 70 equipado com um acessório de reflectância total atenuada, operando na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. A espectroscopia Raman foi realizada usando um espectrômetro Senterra da Bruker com um comprimento de onda de excitação de 532 nm e uma potência de laser de 2,0 mW, à temperatura ambiente, em uma configuração de retroespalhamento. Os padrões de difração de raios X (XRD) de pós de GO foram obtidos usando um difratômetro de raios X Bruker D8 Advance com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 keV e uma corrente catódica de 20 mA, em uma faixa de 5° a 80° com uma resolução de 0,02°. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi conduzida usando um microscópio FEI Quanta 250 a 30 kV. Medições de AFM em modo de tapping foram feitas usando um instrumento Park System NX10 com uma ponta de silício a uma frequência de 70 kHz. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X foi realizada em meio de ultra-alto vácuo (Omicron Nanotechnology) usando uma fonte de raios X não monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), com energia fornecida por uma emissão de 20 mA a uma tensão de 15 kV. Os espectros de alta resolução C 1s foram obtidos com uma energia de passagem do analisador de 130 eV e passos de energia de 0,025 eV, enquanto os espectros O 1s foram adquiridos com uma energia de passagem do analisador de 130 eV e passos de energia de 0,08 eV. O ajuste de pico foi realizado utilizando o software CasaXPS e, antes do ajuste, o fundo foi subtraído utilizando uma função de Shirley.

As propriedades de detecção de umidade dos sensores baseados em GO foram investigadas em vários níveis de RH à temperatura ambiente (25 °C). Diferentes níveis de RH foram obtidos utilizando recipientes de vidro hermeticamente fechados com soluções salinas saturadas de LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, CuCl₂ e NaCl, que produziram atmosferas estáveis com níveis de RH de 11%, 33%, 43%, 52%, 59%, 67% e 75%, respectivamente. As medições elétricas foram realizadas utilizando um

potenciómetro/galvanostato da Ivium Technologies (modelo CompactStat). A resistência do dispositivo foi obtida em 0,1 V, 0,5 V e 1,0 V, com correntes elétricas variando de -2,0 V a 2,0 V. A Figura 21 ilustra o aparato experimental completo empregado na caracterização elétrica de todos os sensores de umidade.

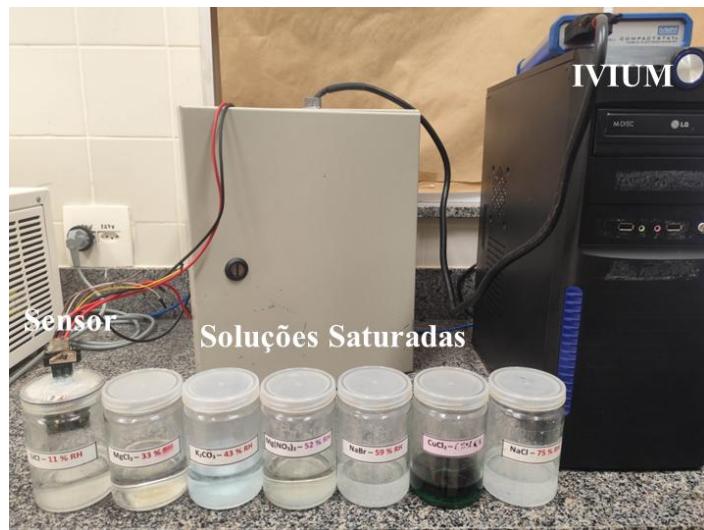


Figura 21: Aparato experimental montado para as medições elétricas contendo as soluções salinas saturadas, potenciómetro e o sensor.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção, os resultados são apresentados de forma sequencial, integrando técnicas ópticas, espectroscópicas, estruturais e morfológicas para estabelecer uma compreensão completa das propriedades do GO e sua correlação com o desempenho dos sensores de umidade. A caracterização tem início pela espectroscopia XPS, que fornece informações detalhadas sobre a composição química e o grau de oxidação do material.

Em seguida, a espectroscopia UV-Vis e FTIR revelam aspectos relacionados às transições eletrônicas e à presença de grupos funcionais oxigenados. Complementarmente, a XRD e a espectroscopia Raman aprofundam a análise estrutural, investigando a organização cristalina e a densidade de defeitos dos filmes. A morfologia superficial e a rugosidade são examinadas por AFM. Por fim, as propriedades de detecção dos sensores são discutidas, correlacionando os resultados de cada técnica com o desempenho funcional dos dispositivos.

4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Para investigar mais a fundo o grau de oxidação e a composição química dos GOs, as amostras produzidas neste trabalho foram caraterizadas por XPS em parceria com o grupo da professora Dra. Joyce Rodrigues de Araújo, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Os espectros *survey*, apresentados na Figura 22a, evidenciam em todas as amostras dois picos característicos, centrados em aproximadamente 284,6 eV e 531 eV, atribuídos às transições C 1s e O 1s, respectivamente.^{243,244} A partir das intensidades relativas desses picos, foi possível determinar as porcentagens atômicas de carbono e oxigênio presentes nas superfícies dos filmes, permitindo uma estimativa quantitativa da razão C/O. A partir da análise dos espectros de varredura ampla por XPS, foram determinados os teores de carbono e oxigênio das amostras: 70,26% e 29,74% para o GO-I; 71,72% e 28,28% para o GO-II; e 73,30% e 26,70% para o GO-III, respectivamente. Esses valores foram utilizados para calcular as razões C/O, obtendo-se 2,36 para GO-I, 2,54 para GO-II e 2,75 para GO-III. Uma razão C/O mais baixa indica uma maior densidade de grupos funcionais oxigenados na superfície, o que é um indicativo direto de um grau de oxidação mais elevado.^{81,82,245}. Assim, os dados obtidos indicam que o GO-I possui o maior nível de oxidação, seguido pelo GO-II, com oxidação intermediária, e o GO-III, que é o menos oxidado. Essa hierarquia no grau de

oxidação reflete as diferenças nos métodos de síntese empregados, em que o GO-I foi obtido com agentes oxidantes mais fortes, enquanto o GO-III resultou do uso de agentes mais brandos.

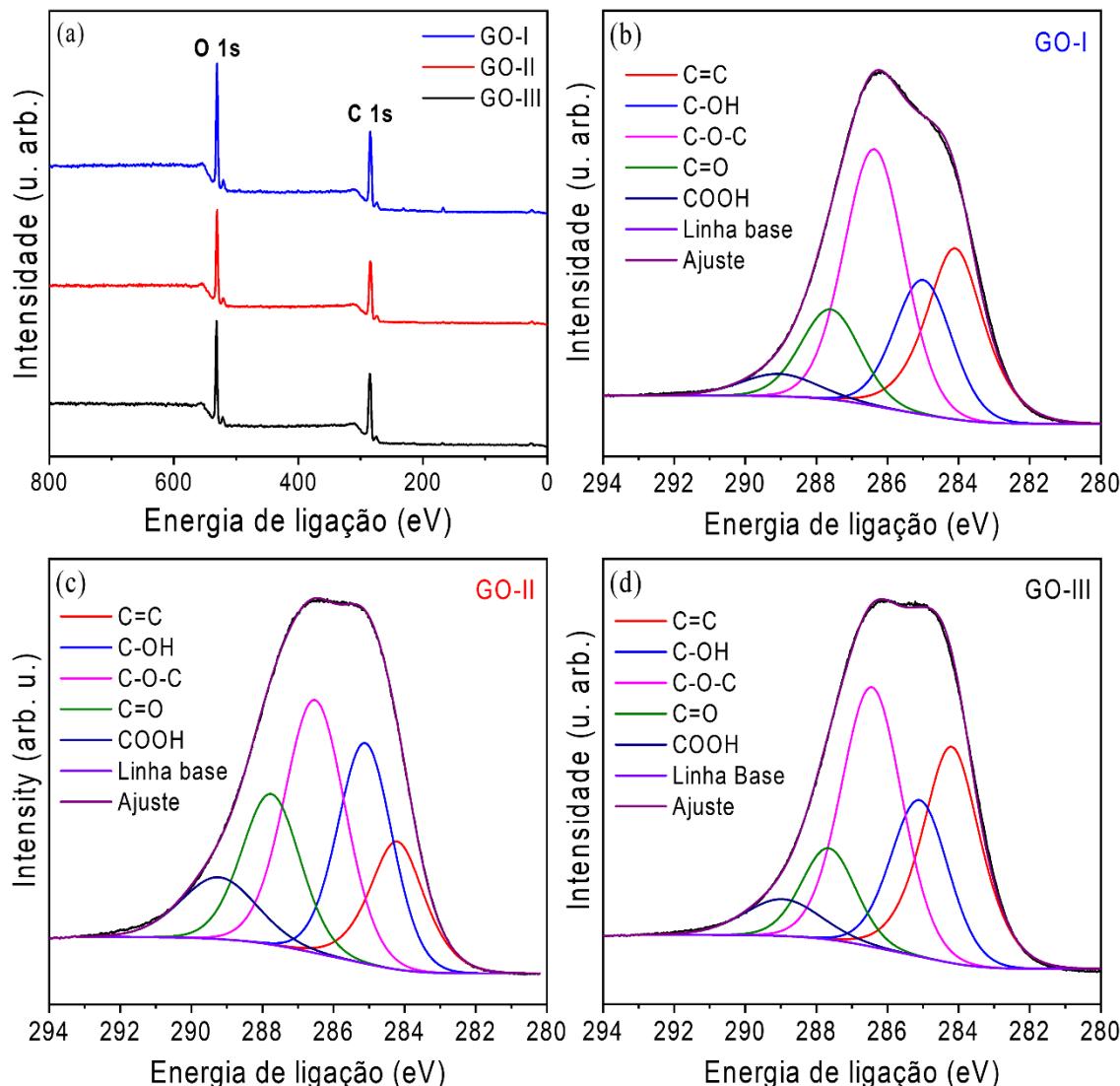


Figura 22: (a) Espectros de levantamento XPS de GO-I, GO-II e GO-III, mostrando picos característicos correspondentes aos estados de ligação de carbono (C 1s) e oxigênio (O 1s) e (b-d) espectros XPS deconvoluídos de C 1s de GO-I, GO-II e GO-III, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor.

A Figura 22b-d apresenta os espectros XPS C 1s de alta resolução das três amostras de GOs. A deconvolução dessas curvas e suas áreas relativas calculadas (%) permite identificar os diferentes ambientes químicos do carbono na estrutura do material, fornecendo informações cruciais sobre a distribuição e a proporção relativa dos OFGs.^{125,180,242} Os espectros apresentam um pico intenso em 284,2 eV, associado aos átomos de carbono não oxidados (C=C), característicos da rede de grafeno com hibridização sp^2 preservada.^{66,82,87} A intensidade desse componente tende a diminuir à

medida que o grau de oxidação do material aumenta. Além disso, foram identificados quatro picos em maiores energias de ligação, correspondentes aos grupos funcionais $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{COOH}$, localizados em 285,1 eV, 286,4 eV, 287,7 eV e 289,0 eV respectivamente.^{244,246,247} A Tabela 2 resume a análise quantitativa de cada grupo químico nas amostras de GO.

Tabela 2: Composição elementar e quantidades relativas de grupos funcionais (em %) de amostras avaliadas pela análise XPS. Tabela produzida pelo próprio autor.

Amostra	Composição elementar (%)			Razão da área do pico (%)				
	C	O	C/O	C=C	-OH	-C-O-C-	-C=O	-COOH
GO-I	70.26	29.74	2.36	26.16	18.14	38.26	13.20	4.25
GO-II	71.72	28.28	2.54	15.12	25.00	31.85	18.29	9.73
GO-III	73.30	26.70	2.75	28.56	19.82	34.61	10.87	6.15

Observa-se que uma menor intensidade de pico C=C foi encontrada para o GO-II, indicando o menor teor de carbono sp². Como abordado anteriormente em nosso estudo, esses resultados estão associados aos agentes oxidantes utilizados durante a síntese dos GOs, que impactam diretamente no grau de oxidação dos materiais e no tipo de OFG.⁸³ De fato, o GO-II foi submetido a duas etapas de oxidação consecutivas, favorecendo a introdução de um maior número de grupos $-\text{C}=\text{O}$ (18,29%), explicando seu menor teor de carbono C=C e maior quantidade de defeitos estruturais permanentes.

4.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção óptica UV-VIS foi realizada para estimar o grau de oxidação, avaliar o nível de desordem estrutural e estimar o *bandgap* das amostras de GO.^{79,119,248} Como mostrado na Figura 23a, o espectro UV-VIS dos GOs exibem duas bandas de absorção proeminentes na região do UV, centradas em torno de 230 e 300 nm. O pico de absorção de alta intensidade em 230 nm corresponde às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações aromáticas C=C presentes nas regiões não oxidadas. Sua posição concorda com outras relatadas para GOs e indica que o sistema eletrônico π do GO foi interrompido.^{242,245} Em geral, os GOs com banda máxima de absorção UV-VIS próxima de 230 nm apresentam uma razão (C/O), determinada por XPS, variando entre 1,8 e 2,4.

Em nanomateriais de carbono com rede sp^2 intacta ou melhorada (grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos, GO reduzido, etc.), as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ estão localizadas em torno de 270 nm.^{56,249} Em comparação ao GO-I e GO-II, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ do GO-III apresenta um deslocamento para o vermelho (*redshift*), acompanhada de um aumento na intensidade de absorção, sugerindo maior quantidade de carbono sp^2 . Além disso, o GO-II apresentou a menor concentração de elétrons π , o que está em concordância com a rota de síntese em meio reativo agressivo, com maior tempo de reação e uma etapa adicional de oxidação.

A segunda banda, menos intensa e mais larga, localizada em torno de 300 nm, está associada às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ provenientes dos orbitais não ligantes e antiligantes de grupos oxigenados, em particular os grupos $-C=O$ e $-COOH$.^{250,251} Para avaliar comparativamente a intensidade dessas transições, os espectros UV-Vis foram normalizados, como ilustrado na Figura 23b. Observa-se que o GO-III apresentou a menor intensidade da banda, sugerindo uma menor quantidade de grupos $-C=O$ e $-COOH$ em sua estrutura. Por outro lado, o GO-I e GO-II exibiram bandas $n \rightarrow \pi^*$ de intensidades semelhantes, sendo que, no GO-II a banda apresenta-se mais alargada. Embora fosse esperado que o GO-II enriquecido em grupos $-C=O$ apresentasse uma banda $n \rightarrow \pi^*$ mais intensa e definida em comparação às demais amostras, observa-se que, nessa condição, a banda em torno de 300 nm aparece alargada.

Esse comportamento pode ser associado a dois fatores principais: (i) a elevada concentração de grupos $-C=O$ e $-COOH$ no material aumenta a densidade de orbitais não ligantes disponíveis, favorecendo sua superposição e dificultando a absorção de fótons, e (ii) a presença desses grupos em diferentes ambientes químicos altera a energia dos orbitais n , de modo que as transições $n \rightarrow \pi^*$ ocorrem em intervalos energéticos distintos, resultando no alargamento do pico observado. Esses resultados consonância com os dados de XPS, que indicam maior quantidade de grupos $-C=O$ e $-COOH$.

Apesar de sua baixa intensidade e alargamento em comparação com a banda $\pi \rightarrow \pi^*$, as características espectrais da banda $n \rightarrow \pi^*$ não sugerem que as amostras de GO preparadas tenham quantidades menores de OFGs em relação a carbonos sp^2 . A diferença de intensidades entre essas duas bandas pode ser atribuída à baixa absorvividade molar das transições $n \rightarrow \pi^*$, em contraste com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, uma vez que os orbitais não ligantes estão localizados entre os orbitais ligantes e antiligantes.^{143,252} Em suma, os

resultados indicam que os GOs preparados são decorados com numerosas funções oxigenadas e possuem um sistema eletrônico parcialmente interrompido.^{249,253,254}

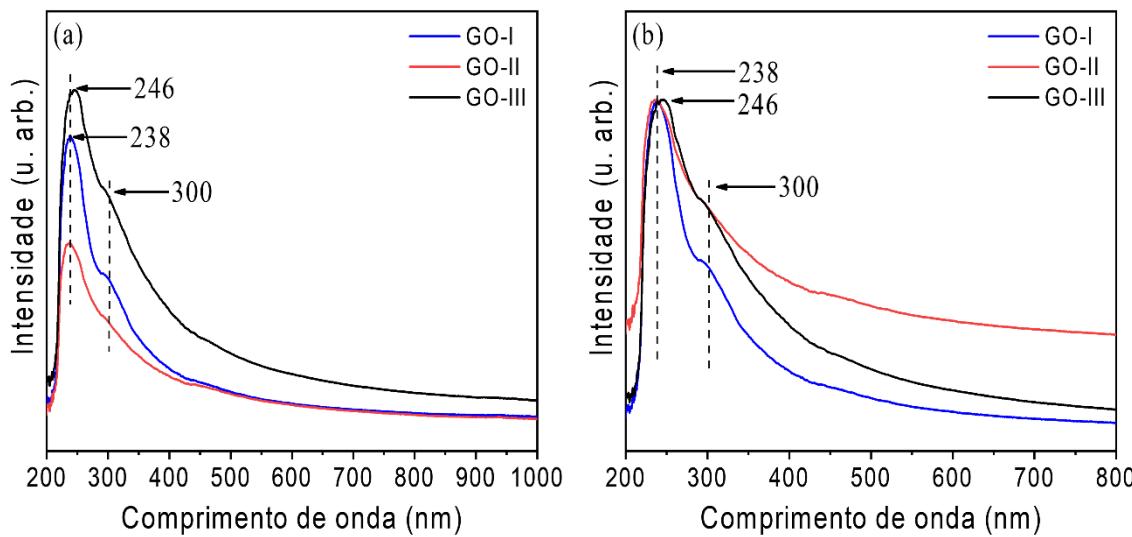


Figura 23: (a) Espectros de absorção UV-VIS das dispersões aquosas do GO-I, GO-II e GO-III e (b) seus respectivos espectros normalizados. Os espectros foram obtidos a partir de 80 μL da dispersão de GO (1 mg/mL) diluídos e homogeneizados em 3 mL de água deionizada, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Os espectros apresentados correspondem à média de dez medições. Figura produzida pelo próprio autor.

Ao contrário do grafeno, que apresenta *gap* nulo, diversos trabalhos indicam que o *band gap* do GO varia entre 2,0 e 4,1 eV, sendo influenciado por fatores como tipo de OFG, grau de oxidação e quantidade de defeitos.^{125,145,255,256} É amplamente aceito na literatura calcular o *band gap* do GO a partir do espectro UV-Vis pelo método de Tauc.¹²⁴ No caso do GO, em razão do seu caráter amorfo, foram assumidas transições indiretas permitidas ($n = 2$), nas quais as bandas de condução e valência são desalinhadas. Como pode ser observado na Figura 24 dos gráficos de Tauc, os valores de energia de *gap* (E_g) das amostras de GO foram obtidos por extrapolação da região linear da curva para o eixo de energia. Os *band gaps* ópticos foram determinados em $3,25 \pm 0,06$ eV, $2,79 \pm 0,02$ eV e $2,20 \pm 0,03$ eV para o GO-I, GO-II e GO-III, respectivamente.

As variações entre esses valores de *band gap* estão relacionadas ao nível de oxidação, à natureza e concentração dos grupos funcionais e tamanho dos domínios grafíticos (sp^2) do GO.^{143–145,252,253,255,256} Conforme já discutido nos resultados de XPS, a ordem crescente de grau de oxidação dos materiais é GO-I > GO-II > GO-III. Dessa forma, seria esperado que o GO-I apresentasse o maior *band gap*, enquanto o GO-III exibisse o menor. A divergência mostrada no GO-I revela que embora o grau de oxidação seja um fator importante na modulação do *band gap*, ele não é o único responsável pelas variações observadas. A quantidade e a distribuição aleatória de defeitos estruturais também

influenciam no seu valor, pois alteram o tamanho das ilhas de carbono sp^2 . Estudos indicam que ilhas sp^2 maiores resultam em menores *band gaps*.^{177,257,258} No entanto, como será discutido na análise de espectroscopia Raman, esse parâmetro não explica as diferenças observadas no *band gap* dos GOs, uma vez que os aglomerados aromáticos em todas as amostras apresentam tamanhos e quantidades de defeitos semelhantes.

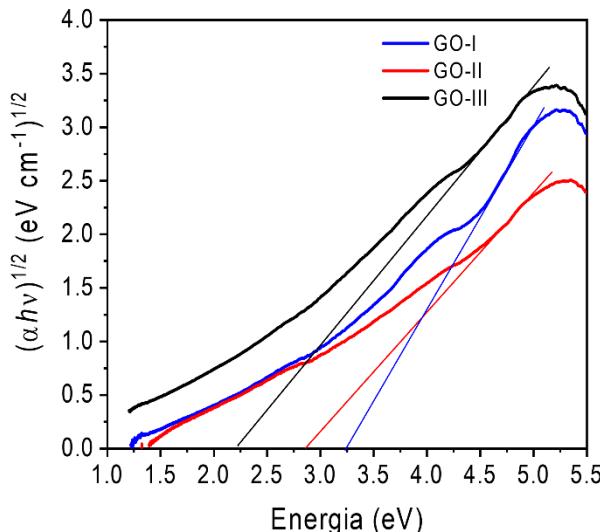


Figura 24: Gráficos de Tauc empregados para a determinação do *band gap* óptico correspondente a cada amostra. Os espectros apresentados correspondem à média de dez medições. Figura produzida pelo próprio autor.

Portanto, os resultados sugerem que a composição química desempenha um papel decisivo nas diferenças entre os *band gap* apresentados. Os grupos $-C-O-C-$ são considerados os mais eficazes para promover um aumento controlado do *band gap*, podendo ser ajustado de 0,264 a 0,786 eV. Sua introdução provoca distorções na rede sp^2 do grafeno, resultando na abertura do *band gap*, mas sem quebrar a estrutura hexagonal do anel de carbono.^{144,255} Por outro lado, os grupos $-OH$ apresentam efeito pouco significativo sobre o *band gap* óptico, devido a sua fraca perturbação na rede eletrônica conjugada, variando apenas entre 0,016–0,050 eV.^{144,255} Em contraste, os grupos $-C=O$ interrompem a conjugação π do GO e tendem a diminuir o *band gap* ao introduzirem estados eletrônicos localizados entre as bandas de valência e condução, que favorecem transições ópticas de menor energia.^{143,144,252,255} Dessa forma, o menor *band gap* observado para o GO-II, em comparação ao GO-I, pode ser atribuído à maior concentração de grupos $-C=O$ e à menor presença de grupos $-C-O-C-$, apesar de seu grau de oxidação ser intermediário.

4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para confirmar a composição química dos GOs. Figura 25 exibe os espectros de transmitância obtidos por FTIR das amostras GO-I, GO-II e GO-III, os quais evidenciam modos vibracionais característicos de diversos OFGs introduzidos durante o processo de oxidação. Observa-se uma banda larga e intensa na região de 3700 a 2600 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento das ligações O–H e C–H, bem como à presença de moléculas de água fisicamente adsorvidas nas amostras.^{60,121,259} Essa banda, um sinal característico em espectros de FTIR de GO, é comumente observada na literatura.^{74,75,84,85,228} A banda estreita em 1720 cm⁻¹ corresponde às vibrações de estiramento de –C=O, presente nos grupos ácidos das carbonilas e carboxilas.^{152,161}

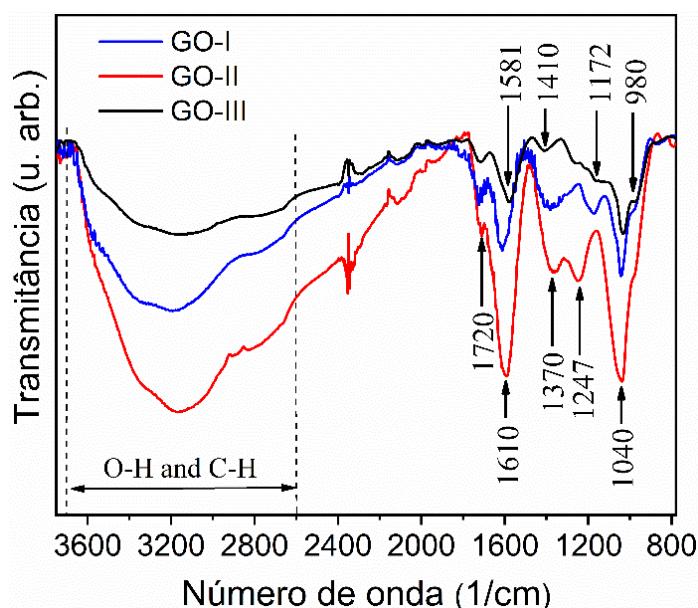


Figura 25: Espectros de transmitância FTIR das amostras de GO-I, GO-II e GO-III, evidenciando bandas características de vibração dos OFGs presentes no GO. Figura produzida pelo próprio autor.

Apesar das bandas características do GO serem amplamente reconhecidas na literatura, o estudo recente de Brusko et al. ressalta que a banda localizada na faixa de 1585–1640 cm⁻¹, comumente atribuída às vibrações de estiramento das ligações C=C, tem sido frequentemente mal interpretada.¹⁶¹ Evidências apontam que essa região espectral é mais adequadamente associada às vibrações de flexão das moléculas de água adsorvidas. As verdadeiras contribuições das regiões não oxidadas do GO, relacionadas ao domínio sp², tendem a se manifestar na faixa de 1570–1585 cm⁻¹. Desse modo, a banda centrada em 1610 cm⁻¹, relacionada à absorção de água,^{54,81} é mais proeminente nas amostras de GO-I

e GO-II, onde a banda característica em 3200 cm^{-1} também é intensificada. A banda em 1581 cm^{-1} , mais pronunciada em GO-III, relacionada ao modo de estiramento C=C, sugerindo que GO-III possui o maior teor de carbono sp² entre as amostras, uma vez que essa banda não é identificada diretamente para os GO-I e GO-II e se encontra em menor intensidade e sobreposta à banda de 1620 cm^{-1} para estes GOs.^{152,161} Esses resultados estão em acordo com a tendência encontrada no UV-Vis e no XPS.

As vibrações de deformação e estiramento de ligações C–OH, associadas aos grupos –OH, são indicadas pelas bandas em 1370 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} .^{81,121,260} As vibrações de flexão do fragmento C–O–H nos grupos –COOH aparecem em 1247 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} . Por fim, as absorções localizadas em aproximadamente 1040 cm^{-1} e 980 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações C–O presentes nos grupos –OH e –C–O–C–, respectivamente.^{234,261,262} Esses resultados indicam que os grafites foram fortemente oxidados durante as sínteses dos três materiais, resultando na introdução de numerosas funções oxigenadas distribuídas na rede e nas bordas das folhas dos GOs.

4.4 Difração de Raios X (XRD)

A análise por XRD foi utilizada para confirmar a formação do GO, investigar variações estruturais entre amostras sintetizadas por diferentes rotas e estabelecer correlações entre essas características cristalográficas e o desempenho funcional dos materiais, especialmente em aplicações voltadas para sensores. Os difratogramas de XRD do grafite em flocos e em pó são apresentados na Figura 26a. Ambos exibem um pico intenso e bem definido em $2\theta = 26,5^\circ$, característico do plano cristalino (002), associado a uma distância interplanar de $3,36\text{ \AA}$. Esse valor é indicativo de uma estrutura cristalina bem ordenada e compacta, típica do grafite com alto grau de empacotamento, em conformidade com os valores comumente descritos na literatura.^{82,263,264}

Os padrões de difração das amostras são apresentados na Figura 26b. A ausência do pico característico em $2\theta = 26,5^\circ$, indica que a estrutura original dos grafites foi totalmente modificada. A presença de OFGs distintos induz a formação de novos picos em ângulos de difração mais baixos, que também estão associados ao plano (002). De fato, os padrões de difração de XRD de GO-I, GO-II e GO-III apresentaram picos amplos centrados em torno de $2\theta = 10,4^\circ$, $2\theta = 10,8^\circ$ e $2\theta = 10,0^\circ$, correspondendo a distância entre camadas (IDs) de $8,50\text{ \AA}$, $8,18\text{ \AA}$ e $8,84\text{ \AA}$, respectivamente. Essas distâncias sugerem que os três

métodos oxidativos utilizados resultam em folhas de GO altamente oxidadas e esfoliadas, compostas principalmente por camadas estruturalmente desacopladas.^{80,83}

Ao avaliar as variações observadas na ID com base exclusivamente no grau de oxidação das amostras, observa-se uma tendência que diverge do comportamento geralmente descrito na literatura, onde níveis mais elevados de oxidação tendem a aumentar a ID.²⁶⁵ No entanto, em GOs hidratados, a ID é fortemente influenciada não apenas pelo grau de oxidação, mas também pela natureza e pela concentração OFGs, os quais interagem com moléculas de água intercaladas por meio de ligações de hidrogênio.^{83,242}

Grupos funcionais como $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{COOH}$ contribuem de maneira diferente para essas interações, dependendo da polaridade e orientação espacial. Por exemplo, concentrações mais elevadas de $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{OH}$ provocam uma redução na ID. Em contraste, os grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, devido à sua geometria e menor capacidade de estabelecer ligações por pontes de hidrogênio, favorecem o aumento da ID.^{242,266} Entre esses grupos, o $-\text{C}=\text{O}$ parece exercer o maior impacto na redução do espaçamento, devido ao seu alto caráter polar. Essa tendência é claramente observada na amostra GO-II, que apresenta a maior proporção de grupos altamente polares e a menor ID entre as amostras. Todavia, a literatura sobre esse tema é escassa e investigações adicionais são necessárias para compreender de forma mais aprofundada a influência específica de cada OFG, bem como sua correlação com o grau de oxidação, na modulação da ID do GO.

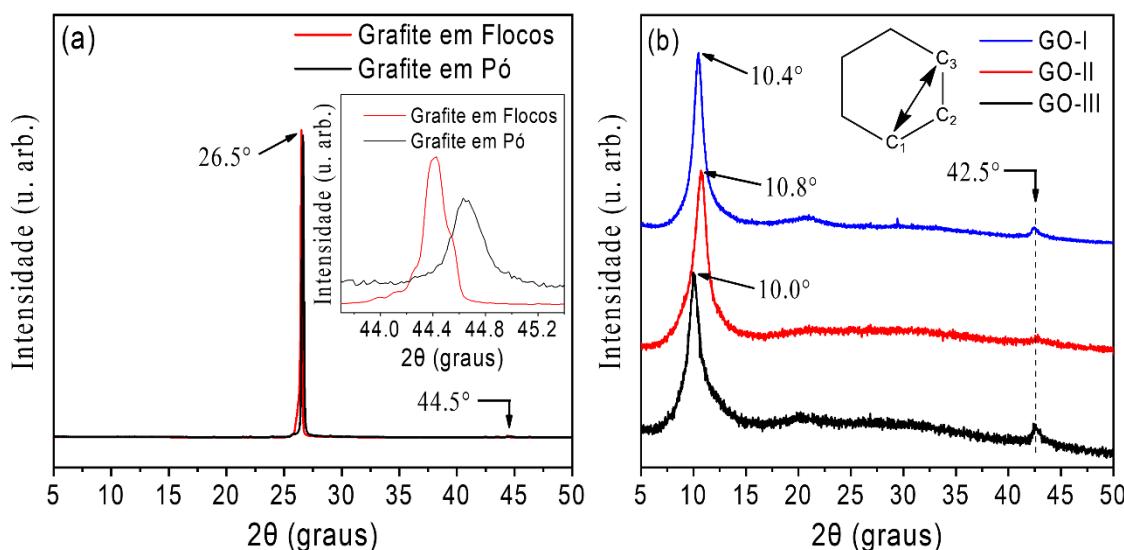


Figura 26: Padrão de difração de raios X de (a) precursores de grafite em flocos e em pó e (b) GO-I, GO-II e GO-III preparados. O destaque no gráfico à direita apresenta um esquema de um anel hexagonal de carbono, indicando os átomos C₁, C₂ e C₃. A seta preta representa o comprimento de ligação, que, em uma célula ideal de grafeno, é igual a 2,46 Å. Figura produzida pelo próprio autor.

Conforme proposto por Karim et al., a fraca interação entre camadas no óxido de grafeno (GO), decorrente de seu elevado espaçamento entre camadas, favorece a condução protônica.^{62,100} Além disso, um maior ID também contribui para tempos de resposta mais rápidos em dispositivos baseados em GO.^{182,183} Considerando apenas esse aspecto estrutural, seria razoável supor que o GO-III, por apresentar o maior valor de ID, exibisse a melhor condutividade protônica. No entanto, a condução de prótons em GO é um fenômeno influenciado também pelo grau de oxidação, natureza dos OFGs e tamanho de folha do GO.^{55,62,65–68,85–88,95} Portanto, a interpretação baseada unicamente nos valores de ID é inadequada, uma vez que diferentes OFGs influenciam a ID de maneiras distintas. Adicionalmente, como foi discutido na seção do Princípio de Funcionamento, os grupos –C–O–C– apresentam contribuição menos significativa para a condução protônica em comparação aos grupos –OH.^{67,85} Portanto, o transporte iônico de materiais à base de GO depende tanto de parâmetros estruturais como a ID quanto da composição dos grupos funcionais superficiais.

Os padrões de difração do GO também apresentam um pico de baixa intensidade em torno de $2\theta = 42,5^\circ$, atribuído ao plano cristalográfico (100), conforme evidenciado na Figura 21b. Esse plano está relacionado à periodicidade da rede hexagonal do grafeno, permitindo estimar a distância entre átomos de carbono vizinhos não colineares, como os átomos C₁ e C₃, que idealmente é de 2,46 Å para o grafeno.^{267,268} Essa distância, nas amostras de GO, foi estimada em aproximadamente 2,12 Å, indicando distorções significativas na estrutura hexagonal, que são atribuídas a defeitos estruturais permanentes, como vacâncias e buracos. Entre as amostras, o GO-II apresentou a menor intensidade do pico em 42,5°, sugerindo uma maior concentração de defeitos estruturais permanentes. De forma coerente, os resultados das análises realizadas por XPS, UV-VIS, FTIR e XRD indicam que o GO-I apresenta o maior grau de oxidação, enquanto o GO-II exibe oxidação intermediária com maior densidade de defeitos estruturais, e o GO-III como a amostra menos oxidada.

4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada neste estudo para identificar defeitos estruturais, avaliar a preservação dos domínios sp² e estimar a razão ID/IG nas amostras de GO. A Figura 27a-b mostra os espectros Raman referentes ao grafite em pó e em flocos, bem como aos filmes de GO-I, GO-II e GO-III. Todos os espectros exibem as bandas D e

G características do GO, juntamente com bandas de segunda ordem (2D, D+G, D+D'). Nos espectros dos grafites, as bandas D, G e 2D aparecem, respectivamente, em 1345 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} e 2707 cm^{-1} . A banda G está relacionada ao estiramento no plano das ligações C-C em domínios sp^2 , enquanto a banda D é ativada por defeito e relacionada ao modo de respiração do anel hexagonal de carbono.^{175,178,179,269} A banda D em materiais carbônicos sp^2 é ativada por um processo de dupla ressonância Raman que exige a participação de um defeito cristalino para satisfazer a conservação de momento quando fônonos de grande vetor de onda (próximos às bordas da zona de *Brillouin*) estão envolvidos. A presença da banda D nos espectros dos grafites evidencia que mesmo materiais de alta pureza contêm defeitos associados a bordas de cristalitos, vacâncias de carbono, ondulações do plano e desordem/empilhamento imperfeito das camadas.^{175,179,269}

A banda 2D, por sua vez, é originada por um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônonos próximos ao ponto K e não requer defeitos para ser ativada. A sua forma e intensidade está relacionada ao número de camadas do grafeno.^{175,179} Em grafeno monocamada, ela é estreita, simétrica, intensa ($I_{2D}/I_G > 2$) e ajustável por uma única Lorentziana.^{178,179} Em grafeno bicamada a banda 2D alarga e se decompõe em quatro componentes Lorentzianas ($I_{2D}/I_G \approx 1$). À medida que aumenta o número de camadas, a banda 2D se alarga, torna-se assimétrica e decomposta em múltiplos componentes, enquanto sua intensidade relativa diminui ($I_{2D}/I_G < 1$).^{178,179} Nos espectros obtidos para os grafites (Figura 27a), observa-se que a banda 2D apresenta largura elevada e intensidade inferior à banda G, evidenciando que ambos os materiais são constituídos por múltiplas camadas com empilhamento próximo ao do grafite cristalino.

Em contraste com os espectros dos grafites, as bandas D e G dos GOs são mais largas e deslocadas (para o azul) em relação às posições do grafite, localizando-se em torno de 1348 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} , respectivamente. Em um cristal ideal, a transição relativa à banda D é proibida; contudo, qualquer perturbação que quebre a simetria translacional (hexagonal) da rede sp^2 —bordas, vacâncias de carbono, heteroátomos, OFGs (sp^3), buracos, ondulações ou desordem de empilhamento—podem atuar como centro de espalhamento (elástico) eletrônico e, assim, ativar a banda D.¹⁷⁵ Como os processos de oxidação introduzem (ou ampliam) tais defeitos estruturais e químicos, a intensidade relativa I_D/I_G tende a aumentar com a densidade de defeitos em um primeiro regime, podendo ser usada como um parâmetro indireto do grau de desordem/oxidação.^{174,176,178,179} Entretanto, esse crescimento não é indefinido, em níveis muito altos de defeitos, a trajetória

de amorfização (modelo Ferrari–Robertson) leva à redução de I_D devido à perda de domínios sp^2 coerentes.¹⁷⁴

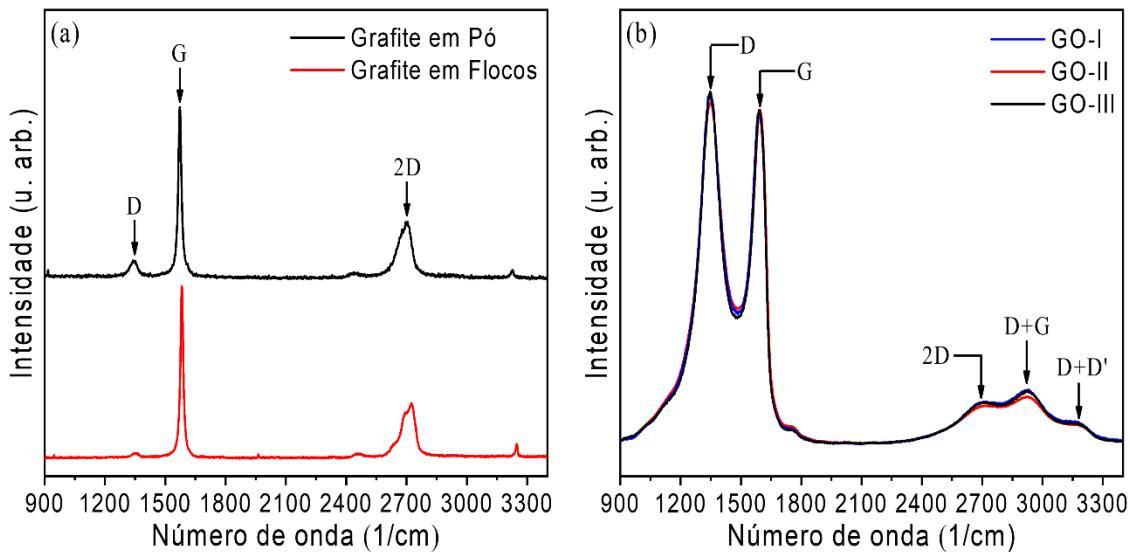


Figura 27: Espectros Raman normalizados em relação à intensidade máxima da banda G para (a) grafite em flocos e em pó e (b) filmes das amostras de GO-I, GO-II e GO-III. As medidas foram realizadas utilizando laser com 532 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . Figura produzida pelo próprio autor.

Como relatado anteriormente, o GO é um nanomaterial de carbono altamente defeituoso, e sua I_D/I_G diminui com o aumento da oxidação e da desordem estrutural.^{176,178} As razões I_D/I_G para GO-I, GO-II e GO-III foram de $1,07 \pm 0,06$, $1,03 \pm 0,03$ e $1,06 \pm 0,03$, respectivamente. A baixa intensidade da banda 2D, juntamente com a razão I_D/I_G , sugerem uma alta densidade de defeitos estruturais e descontinuidade da ordem de empilhamento, como esperado para GO.^{174,178} Considerando que a espectroscopia Raman com excitação em 532 nm é seletiva para domínios sp^2 , essa análise sugere que os aglomerados aromáticos em todas as amostras apresentam dimensões comparáveis, com níveis de defeitos semelhantes.^{174,178} Diferentemente da espectroscopia no infravermelho, a análise Raman não evidencia variações nos tipos de grupos funcionais entre os três filmes. As diferenças entre os GOs estão relacionadas principalmente à razão carbono sp^2/sp^3 e à porcentagem dos diferentes OFGs, como mostrado no XPS.

Os espectros Raman dos GOs também exibem bandas adicionais de segunda ordem de baixa intensidade em torno de 2700 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} e 3176 cm^{-1} , correspondendo às bandas 2D, D+G e D+D', respectivamente. A posição e baixa intensidade da banda 2D indica que os GOs utilizados neste trabalho apresentam poucas camadas, evidenciando que

os métodos de Hummers modificados foram eficazes em promover um alto grau de oxidação e esfoliação do material.²⁷⁰⁻²⁷²

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização da superfície dos filmes de GO é essencial para compreender como suas propriedades estruturais afetam o desempenho de dispositivos, especialmente sensores. Nesse contexto, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia de Força Atômica (AFM) são técnicas amplamente empregadas para investigar a morfologia e a rugosidade desses materiais em escala micro e nanométrica. A MEV permite a visualização da cobertura e da morfologia geral dos filmes depositados, enquanto a AFM fornece dados quantitativos de rugosidade média quadrática (RMS, do inglês *Root Mean Square*), fundamentais para compreender o grau de compactação e homogeneidade das amostras. Essas características estruturais influenciam diretamente a eficiência na adsorção de moléculas de água e o transporte de prótons nos filmes de GO, impactando significativamente a resposta sensorial. Assim, as análises apresentadas neste capítulo visam estabelecer relações entre os parâmetros morfológicos observados e a performance dos dispositivos, destacando a influência da estrutura superficial na condução protônica e na sensibilidade à umidade.

A análise morfológica dos filmes de GO depositados sobre os IDEs foi realizada por meio de MEV. Conforme mostrado na Figura 28a, observa-se que o IDE foi completamente recoberto por GO. As Figura 28b-d evidenciam que os filmes de GO-I, GO-II e GO-III apresentam uma cobertura contínua e uniforme, além de uma morfologia enrugada característica das folhas de GO. A extensão da área de cobertura foi confirmada por difração de raios X. A morfologia ondulada superficial resulta da sobreposição e interação entre camadas adjacentes de GO durante o processo de deposição e secagem. Segundo a literatura, especialmente o trabalho de Shen et al.,²⁷³ essas deformações estruturais ocorrem devido à tensão superficial da água residual durante a evaporação, o que induz o dobramento das folhas e contribui para o aspecto rugoso final do material. Tais características estruturais, embora comuns em filmes de GO, podem variar significativamente em função das condições de preparação e deposição, influenciando diretamente a distribuição de poros, a adesão ao substrato e a conectividade entre as folhas.

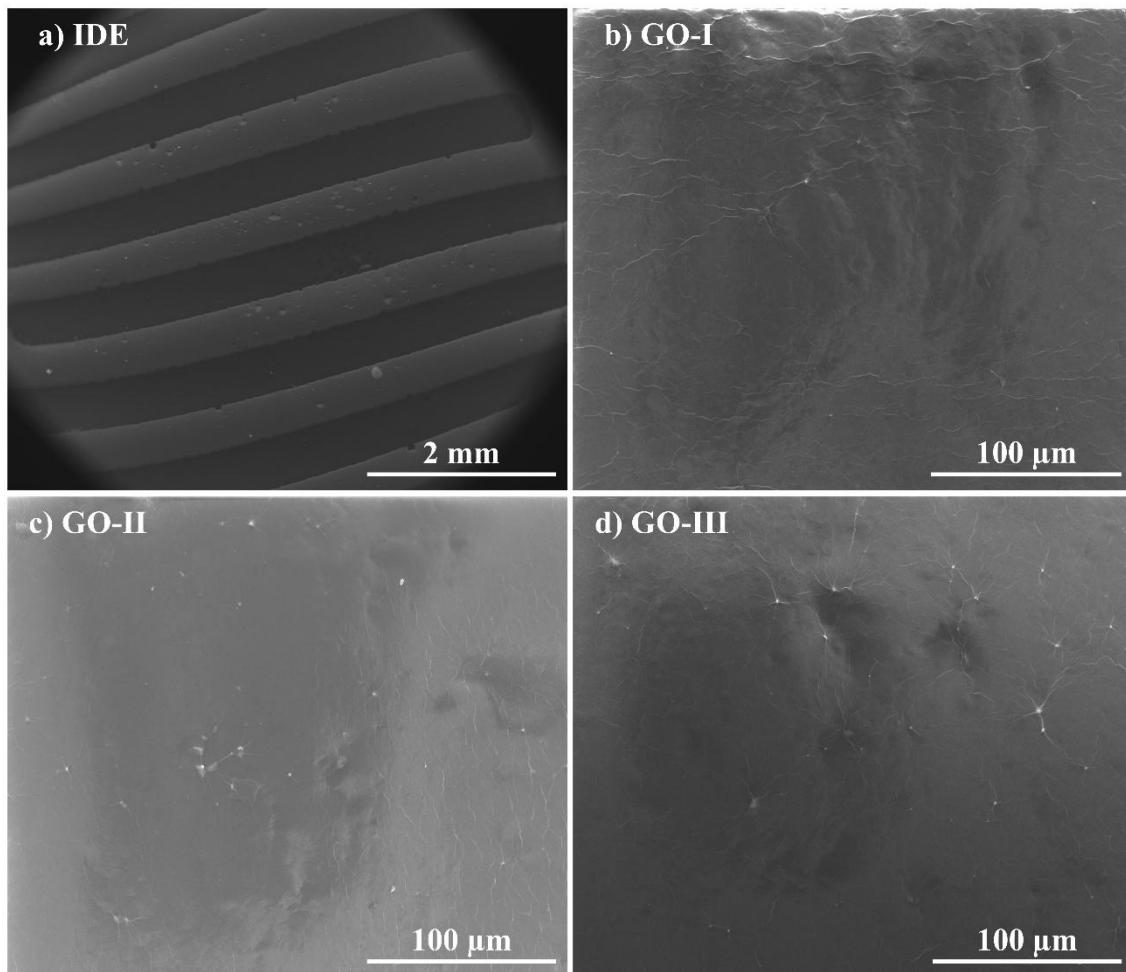


Figura 28: Imagens de MEV das superfícies dos IDEs recobertos com GO: (a) vista geral dos IDEs com filme de GO (escala de 200 μm); (b–d) detalhes morfológicos dos filmes de GO-I, GO-II e GO-III depositados sobre os IDEs (escala de 100 μm). Figura produzida pelo próprio autor.

Para complementar a caracterização morfológica, as imagens de topografia obtidas por AFM, apresentadas na Figura 30, possibilitaram a determinação dos valores de rugosidade RMS, evidenciando variações significativas entre os filmes analisados. Os valores de rugosidade foram calculados a partir da média aritmética das alturas absolutas extraídas das imagens, permitindo quantificar com precisão o grau de irregularidade superficial de cada amostra. Os valores médios de rugosidade foram de 68 ± 5 nm, 39 ± 7 nm e $(12 \pm 2) \times 10$ nm para o GO-I, GO-II e GO-III, respectivamente. Essa variação pode estar relacionada a fatores como o tamanho médio dos flocos de GO, a estabilidade coloidal da suspensão utilizada na deposição e a taxa de evaporação do solvente. Notavelmente, o GO-II apresentou a menor rugosidade entre os três, o que sugere uma deposição mais homogênea, provavelmente decorrente de melhor dispersão, menores tamanhos de flocos e baixa agregação durante a secagem. Por outro lado, a rugosidade mais elevada no GO-III indica uma superfície com maiores irregularidades, possivelmente relacionadas à menor

facilidade de dispersão do material. Esse comportamento pode ser atribuído ao seu reduzido grau de oxidação, conforme indicado pelas análises de XPS o que compromete a estabilidade coloidal e favorece a aglomeração de flocos durante a deposição.

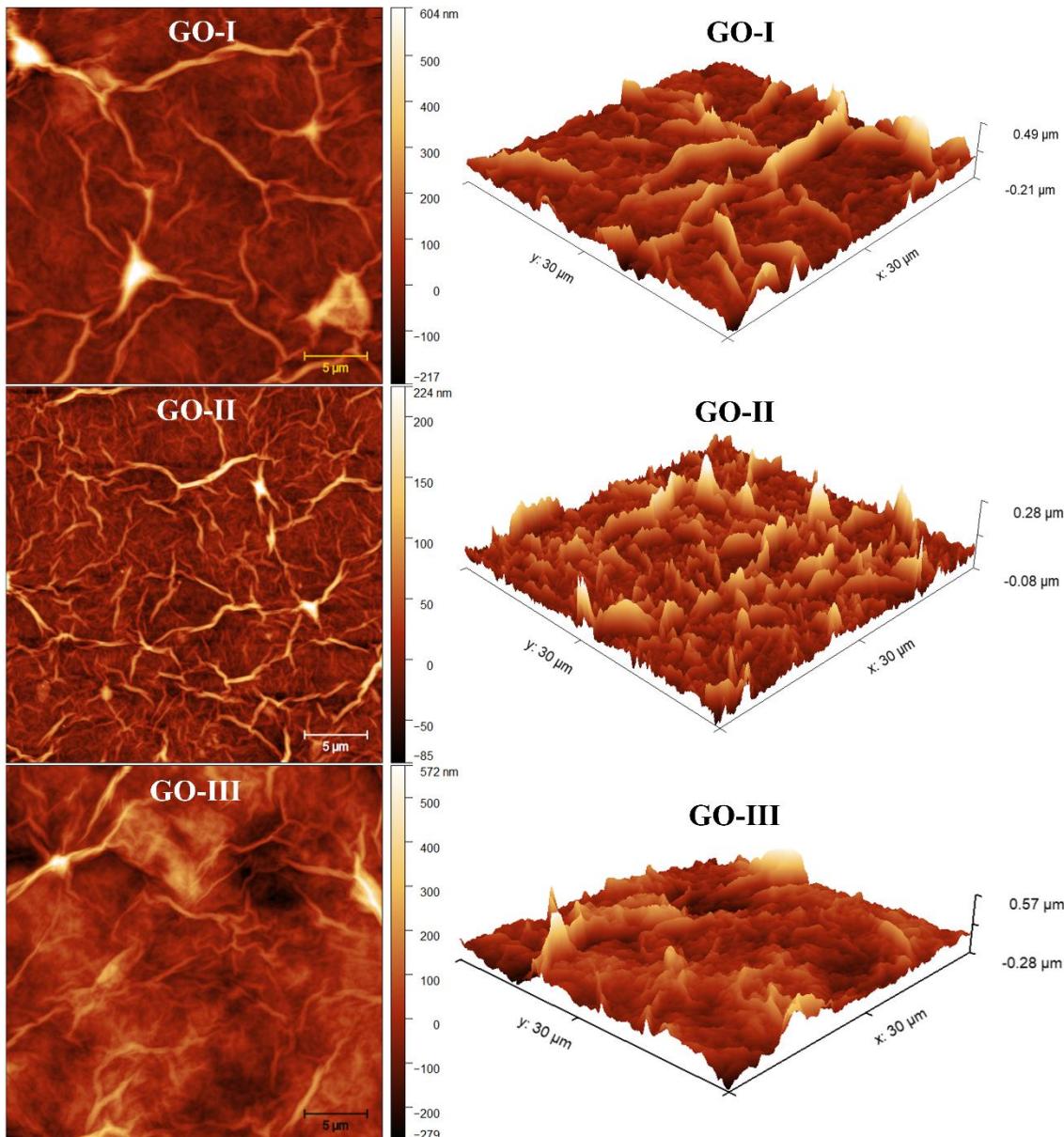


Figura 29: Imagens topográficas AFM e de perfil de superfície 3D de filmes GO-I, GO-II e GO-III, adquiridas em uma área de varredura de $30 \mu\text{m}^2$. Figura produzida pelo próprio autor.

Essas variações morfológicas têm implicações diretas no desempenho dos sensores de umidade desenvolvidos com esses materiais. Superfícies mais lisas, como as observadas no GO-II, tendem a favorecer uma adsorção mais uniforme de moléculas de água, proporcionando um ambiente propício à formação de caminhos contínuos para o transporte eficiente de prótons, especialmente via mecanismo de Grotthuss, já explicado na seção 2.7. Esse tipo de estrutura pode aumentar a sensibilidade do sensor e melhorar sua resposta

frente a variações de umidade. Em contrapartida, superfícies excessivamente rugosas, como as do GO-III, podem introduzir descontinuidades e barreiras morfológicas que dificultam a migração protônica, comprometendo a eficiência do dispositivo.

Adicionalmente, a elevada rugosidade, aliada à porosidade acentuada dos filmes, resulta em uma grande área superficial, o que favorece os processos de adsorção e dessorção de moléculas de água. Essas características morfológicas e químicas tornam o GO altamente hidrofílico e eletricamente isolante.^{80,81} Portanto, a correlação entre os dados obtidos por MEV e AFM evidencia que a otimização da morfologia superficial é um dos fatores chaves na condução protônica e na sensibilidade à umidade em sensores de RH baseados em filmes de GO.

4.7 Propriedades de Detecção dos Sensores de Umidade

Após a caracterização estrutural e química dos três por meio das técnicas XPS, UV-Vis, Raman, FTIR, XPS e MEV, esta seção tem como objetivo investigar de que forma essas propriedades influenciam o desempenho elétrico dos sensores em diferentes condições de umidade. Serão analisadas as curvas corrente-tensão em distintos níveis de umidade relativa, a variação da resistência elétrica em função do RH, bem como a sensibilidade dos dispositivos a diferentes tensões aplicadas. Aspectos como histerese, tempos de resposta e recuperação também serão abordados, por se tratar de parâmetros determinantes para aplicações práticas dos sensores. Além disso, os dispositivos desenvolvidos serão comparados com reportados na literatura, de modo a validar a performance do dispositivo proposto, evidenciar avanços em relação ao estado da arte, contextualizar os resultados no panorama atual da pesquisa. Por fim, os dados elétricos serão correlacionados com as características estruturais e químicas dos GOs, com o intuito de compreender os mecanismos de interação entre a água e os grupos funcionais oxigenados, os quais desempenham papel central no transporte de cargas e na modulação da condutividade elétrica.

4.7.1 Natureza Elétrica (*tipo n ou p*) e Sensibilidade

A Figura 30a–c mostra as características de corrente-tensão (I–V) dos sensores de umidade fabricados com os três filmes de GO. As medições foram realizadas em atmosfera controlada, varrendo a tensão entre -2,0 e +2,0 V sob a umidade relativa ajustada entre 11% e 75 % RH, à temperatura ambiente (25 °C). Os resultados mostram que, para uma

mesma tensão de polarização, a corrente elétrica nos dispositivos cresce à medida que a umidade RH aumenta. Por exemplo, a uma tensão de apenas +0,1 V, as correntes elétricas do GO-I, GO-II e GO-III aumentam drasticamente de $0,083 \pm 0,009$ nA, $0,064 \pm 0,003$ nA e $0,84 \pm 0,03$ nA para RH = 11% aumentam para $84,6 \pm 0,4$ nA, 87 ± 1 nA e $209,4 \pm 0,3$ nA para RH = 75%. Do ponto de vista de transporte, esse comportamento sugere que os GOs são majoritariamente do tipo *n*, sendo frequentemente atribuído à modulação dos níveis eletrônicos pela adsorção de H₂O. Com o aumento da RH, forma-se uma camada líquida de água que gera íons hidrônio (H₃O⁺) e facilita o transporte via mecanismo de Grotthuss, amplificando a condutividade eletrônica e iônica. Simultaneamente, a água se comporta como doadora de elétrons para o GO, elevando a posição do nível de Fermi em direção à banda de condução (ou reduz a energia de ativação para condução entre domínios sp²), ao mesmo tempo em que reduz o transporte governado por buracos. Esses efeitos combinados resultam na redução da barreira energética entre o nível de Fermi e a banda de valência, explicando o aumento de corrente elétrica com a umidade.^{22,202,274}

Conforme foi discutido anteriormente na seção 2.7, a natureza elétrica do GO (tipo-*p* ou *n*) é determinada principalmente pela presença de OFGs, que podem retirar ou doar elétrons para a estrutura do GO por meio de ressonância e/ou efeitos indutivos. De modo geral, a literatura concorda que o comportamento eletrônico do GO resulta dos efeitos combinados de todos os OFGs presentes nos filmes. Da discussão feita em 2.7, lembramos então que dispositivos que apresentam redução na resistência elétrica quando expostos à RH são classificados como do tipo *n*, enquanto aqueles que apresentam aumento na resistência elétrica são considerados do tipo *p*.^{84,85,229,231,233,236} Em nossos resultados, todos os filmes exibiram resposta tipo *n*, coerente com as análises de XPS (região C1s), que revelaram maior concentração de grupos doadores (especialmente –OH e –C–O–C–) em relação aos grupos mais fortemente aceitadores de carga (p. ex., –C=O e –COOH) para todos os GOs. Além disso, entre as amostras, o GO-II apresentou as maiores proporções de grupos –OH e –C=O, funcionalidades polares que favorecem adsorção de moléculas de água, facilitando o transporte de carga e melhorando o desempenho do sensor.

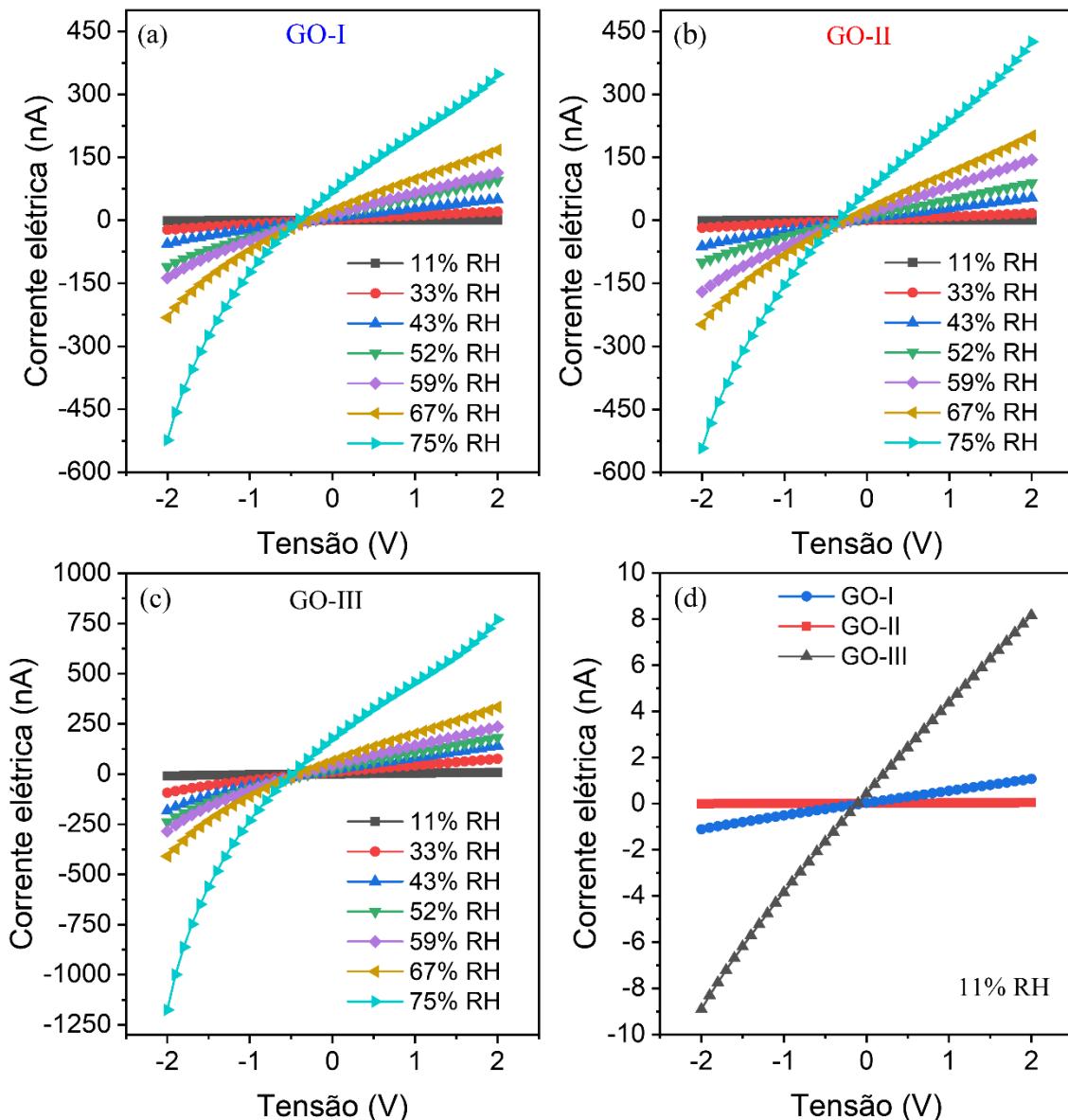


Figura 30: Características de corrente-tensão (I-V) de sensores de umidade baseados em GOs em uma faixa de 11% a 75% de RH (a) GO-I, (b) GO-II, (c) GO-III e (d) a região ôhmica de GOs sob 11% de RH. Figura produzida pelo próprio autor.

Para tensões compreendidas entre $-0,5$ V e $+0,5$ V, as curvas I-V dos dispositivos exibem um comportamento linear em todos os níveis de umidade, indicando a formação de um contato ôhmico na interface Al/GO.^{193,275} A Figura 30d exemplifica esse comportamento para as amostras GO-I, GO-II e GO-III sob 11% de RH. A junção ôhmica favorece a transferência de elétrons do eletrodo metálico para o filme de GO.²⁷⁶ Consequentemente, a resposta elétrica se origina sobretudo as mudanças na própria camada sensora de GO, o que simplifica a interpretação dos resultados.⁸⁵ Além disso, em tensões maiores que $+0,5$ V (Figura 30a-c), as curvas deixam o regime linear e passam a exibir uma resposta não linear, análoga à de uma barreira Schottky, efeito que se torna mais pronunciado conforme a RH aumenta. No entanto, esse comportamento não é atribuído à

formação de uma barreira Schottky, mas doação de H^+ das moléculas de água ionizada para a GO, diminuindo sua resistência e promovendo redução reversível do GO ($GO + H^+ + e^- = rGO + H_2O$).^{237,277,278} O campo elétrico aplicado pode causar a ionização das moléculas de água absorvidas ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$), um fenômeno fortemente dependente da RH, tensão aplicada, espessura da camada ativa e da largura da lacuna do IDE.^{237,277} O amplo espaçamento entre nossos eletrodos gera campos elétricos menos intensos, levando a uma região ôhmica significativamente maior no I–V em comparação com os dispositivos reportados na literatura. Por outro lado, esse maior espaçamento no IDE compromete parcialmente a sensibilidade dos sensores, uma limitação atribuída à máscara utilizada neste estudo para a deposição do alumínio. Logo, a influência da umidade na condutividade se reflete diretamente na variação da resistência elétrica dos filmes de GO, fornecendo informações importantes sobre o seu desempenho de detecção.

Em uma análise mais detalhada, foram selecionados três pontos específicos dos gráficos para caracterizar o comportamento global de sensibilidade. A Figura 31a–c apresenta o logaritmo da resistência elétrica em função da RH para tensões aplicadas de 0,1, 0,5 e 1,0 V. A resistência dos sensores diminui logaritmicamente com o aumento da RH, característica de semicondutores tipo n , enquanto a sensibilidade, indicada pela inclinação da curva, decresce à medida que a tensão aplicada aumenta, resultando em menor resposta do sensor. A Figura 31d resume essa tendência por meio de um gráfico de barra. A redução da resposta do sensor com o aumento da tensão pode estar relacionada a um processo de redução reversível do GO, como já reportado em trabalhos anteriores.^{237,277,279}

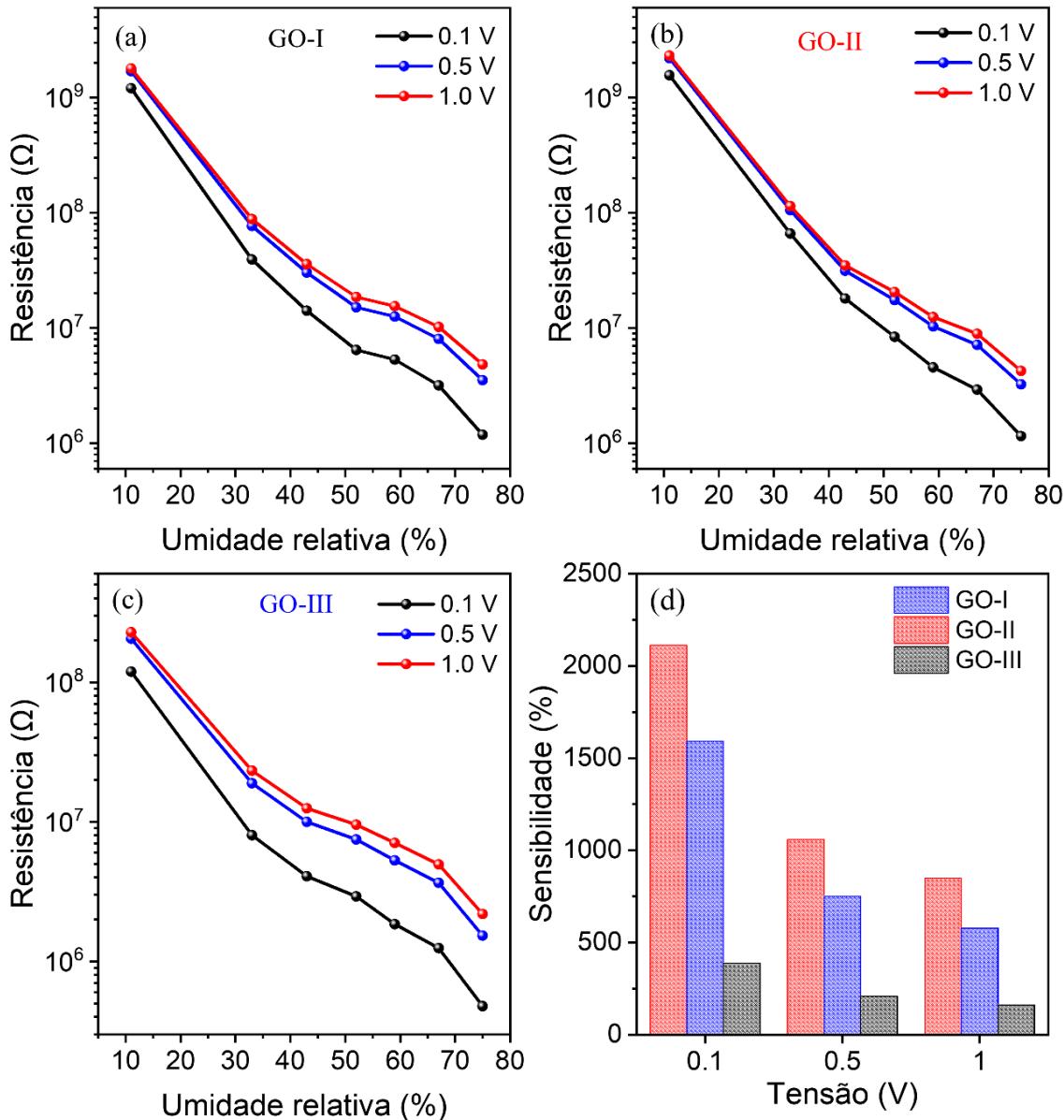


Figura 31: Logaritmo da resistência como uma função da RH dos sensores baseados em (a) GO-I, (b) GO-II e (c) GO-III, para 0,1, 0,5 e 1,0 V e (d) sensibilidades para 0,1 V, 0,5 V e 1,0 V. Figura produzida pelo próprio autor.

Em uma análise mais detalhada, foram selecionados três pontos específicos dos gráficos para caracterizar o comportamento global de sensibilidade. Conforme mostrado na Figura 32a, a 0,1 V, as resistências elétricas do GO-I, GO-II e GO-III em 11% RH foram de $(121 \pm 3) \times 10^7 \Omega$, $(156 \pm 8) \times 10^7 \Omega$ e $(119 \pm 6) \times 10^6 \Omega$, respectivamente, variando para $(118 \pm 1) \times 10^4 \Omega$, $(115 \pm 3) \times 10^4 \Omega$ e $(478 \pm 6) \times 10^3 \Omega$ em 75% RH. A regressão linear dos dados logarítmicos de resistência demonstrou excelente linearidade, com $R^2 > 0,95$ para todos os sensores, indicando ampla faixa de operação sem regiões de saturação ou de baixa sensibilidade. Um sensor que apresenta resposta linear possibilita uma

calibração mais simples, maior confiabilidade nas medições e facilidade na interpretação dos resultados, dispensando o uso de modelos matemáticos complexos para relacionar as variáveis de entrada e saída. Para avaliar e comparar o desempenho desses sensores de umidade, entre si e com dispositivos existentes na literatura, a sensibilidade (S) foi determinada pela Equação (4.1):

$$S\% = \left(\frac{Y_{RH_x} - Y_{RH_0}}{Y_{RH_0} \times \Delta RH} \right) \times 100\% \quad (4.1)$$

onde, Y_{RH_x} é a condutância no nível mais alto de RH, Y_{RH_0} a condutância de referência no menor nível RH, e ΔRH à diferença entre os valores máximo e mínimo de RH (neste estudo, a faixa adotada foi de 11 a 75%, resultando em $\Delta RH = 64\%$). Esta equação se aplica quando a resistência diminui com o aumento da umidade. Caso os sensores exibam um aumento de resistência com a elevação da RH, a condutância deve ser substituída pela resistência (R) na Equação (4.1).^{75,204,211,280} É importante ressaltar que a literatura apresenta diferentes formas de calcular a sensibilidade, muitas vezes desconsiderando a faixa de umidade analisada (ΔRH). Contudo, sem uma padronização dessa faixa de medição, a comparação direta entre valores de sensibilidade torna-se inadequada.²⁸⁰ Especificamente, na Figura 32b são apresentadas as sensibilidades obtidas a 0,1 V Figura 32b, correspondendo a $1592 \pm 1\%$, $2113 \pm 2\%$ e $388.1 \pm 0.4\%$ para o GO-I, GO-II e GO-III, respectivamente. Nota-se que o sensor GO-II apresentou sensibilidade superior em relação ao GO-I e ao GO-III.

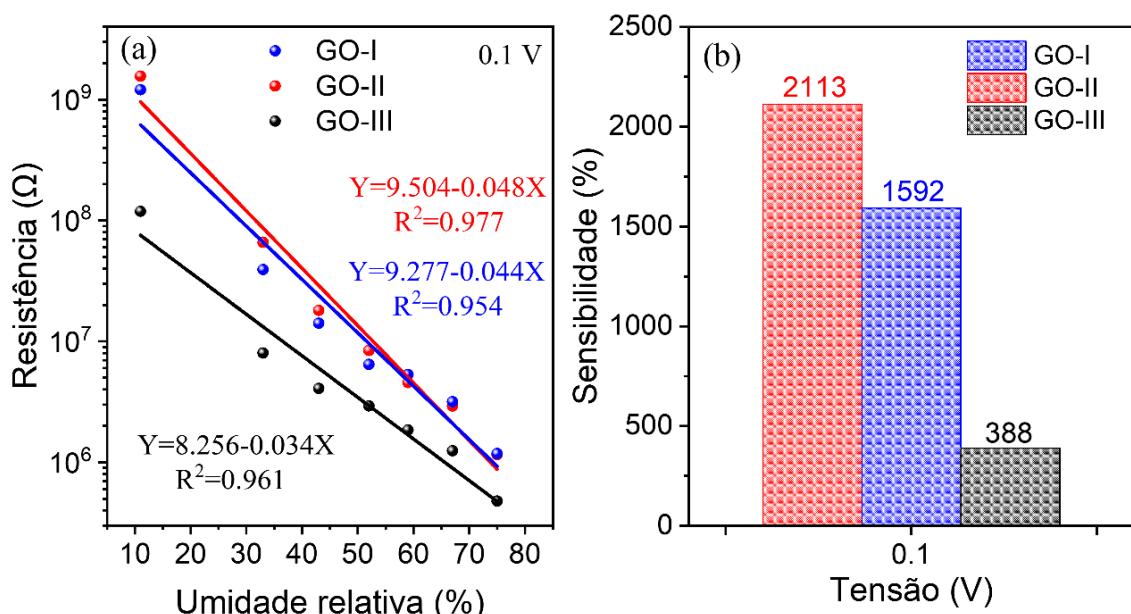


Figura 32: (a) Ajuste linear do logaritmo da resistência elétrica das amostras de GO em função da RH e (b) sensibilidades a 0,1 V. Figura produzida pelo próprio autor.

O GO-II exibiu o melhor desempenho em termos de sensibilidade e resposta à umidade devido à sua composição química e características estruturais otimizadas. A análise por XPS mostrou que o GO-II possui o menor teor de carbono sp^2 e a maior proporção combinada de grupos $-C=O$ e $-OH$, ambos altamente polares e fundamentais para a adsorção de moléculas de água, dissociação de prótons e condução iônica via mecanismo de Grotthuss.^{62,95,98,102,182} Ressalta-se que grupos $-C=O$, por apresentarem polaridade mais elevada que os $-OH$, contribuem significativamente para o aumento da afinidade com a água.^{97,281} A rota de síntese empregada no GO-II inclui duas etapas de oxidação, o que favorece a formação de defeitos estruturais permanentes, como vacâncias de carbono e ondulações (ripples). Esses defeitos, aliados à presença de poros e extremidades expostas nas folhas de GO, facilitam a difusão de moléculas de água entre as camadas do GO, ampliando os sítios disponíveis para troca iônica e promovendo o transporte de prótons.^{55,88,183} Embora o GO-II apresente um grau de oxidação inferior ao do GO-I, a distribuição e a natureza específica dos OFGs presentes tornam o GO-II mais eficiente na detecção de umidade.

Outro fator que contribui para seu desempenho é o menor espaçamento entre camadas (0,818 nm), resultante da alta densidade de OFGs polares, que facilita uma interação mais forte com moléculas de água e melhora as vias de condução iônica.^{68,98,282} Além da composição química, a morfologia do material também contribui para o desempenho do sensor. Superfícies de GO mais homogêneas e com maior empacotamento de folhas favorecem a formação de uma camada contínua de água, o que facilita o transporte de prótons por meio do mecanismo de salto e reduz a ocorrência de sítios de espalhamento ou aprisionamento que dificultam o transporte de carga. Por fim, a análise Raman do GO-II indica elevado grau de desordem estrutural, o que corrobora ainda mais o aumento da adsorção de água e transporte de carga. A sinergia entre essas características justifica o desempenho superior apresentado pelo sensor à base de GO-II.

4.7.2 Análise da Histerese e da Resposta Dinâmica

Para uma avaliação mais completa, foram estudados a histerese, o tempo de resposta e o tempo de recuperação, com o objetivo de avaliar a estabilidade e o desempenho dos sensores de umidade. A Figura 33 apresenta a análise da histerese, determinada a partir da variação da umidade relativa (RH) de 11 a 75% durante o processo de absorção, e sua

posterior redução de 75 a 11% no processo de dessorção. Os valores de histerese foram calculados com base na Equação (4.2):

$$H(\%) = \left(\frac{|Y_{ads} - Y_{des}|}{Y_{max} - Y_{min}} \right) \times 100\% \quad (4.2)$$

onde Y_{ads} e Y_{des} representam os valores da resposta elétrica do sensor durante os processos de adsorção e dessorção, respectivamente, para uma mesma RH , e Y_{max} e Y_{min} correspondem aos valores máximos e mínimos da resistência elétrica ao longo de todo o ciclo completo de variação de umidade.^{21,73,75} Os valores máximos de histerese observados para GO-I, GO-II e GO-III foram, respectivamente, 53,04%, 31,65% e 37,50%, a 11% de RH. Além disso, conforme mostrado na Tabela 3, a histerese inferior a 4% para RH acima de 11% indica que, em baixa umidade, a água permanece fortemente adsorvida nas camadas internas do GO devido a interações como ligações de hidrogênio, dificultando sua dessorção completa e que acima desse valor de 11% de umidade relativa a dessorção já é facilitada.

Tabela 3: Histerese dos sensores de umidade baseados em GO submetidos a 0.1 V. Tabela produzida pelo próprio autor.

Sensor	Umidade Relativa (RH)						
	11%	33%	43%	52%	59%	67%	75%
GO-I	53,03	2,42	0,80	0,29	0,24	0,15	0,01
GO-II	31,65	3,35	0,68	0,38	0,16	0,11	0,01
GO-III	37,50	3,50	1,87	1,45	0,75	0,54	0,01

Esse fenômeno também corrobora as conclusões de Park et al., que demonstraram que sensores com maior sensibilidade elétrica às variações de umidade tendem a apresentar histerese mais acentuada.²⁸³ Isso ocorre porque, durante a absorção, a elevada densidade de grupos hidrofílicos e defeitos estruturais facilita a penetração e retenção de água no interior do material.^{88,91,93,268} No entanto, a reversibilidade desse processo pode ser limitada por forças de adsorção mais intensas, como ligações de hidrogênio fortes, e pelo aprisionamento físico em poros estreitos ou entre as camadas.^{86,88,89} Esse comportamento resulta em um ciclo de resposta com atraso e descontinuidade entre os dois processos, refletido no aumento da histerese. Além disso, conforme sugerido por Zhang et al., a exposição do sensor a ar seco condicionado com pó de pentóxido de fósforo (P_2O_5 , ~0%

RH) entre duas medições de umidade favorece a recuperação do dispositivo pela remoção das moléculas de água adsorvidas, contribuindo para a redução dos efeitos de histerese.^{275,284} No entanto, esse procedimento não é relatado como habitual para medidas de sensores de umidade. Outros estudos também demonstraram que a histerese de sensores baseados em GO pode ser reduzida por meio da formação de compósitos com outros materiais; contudo, essa abordagem frequentemente resulta em sensores com resposta significativamente mais lenta.²⁸⁵

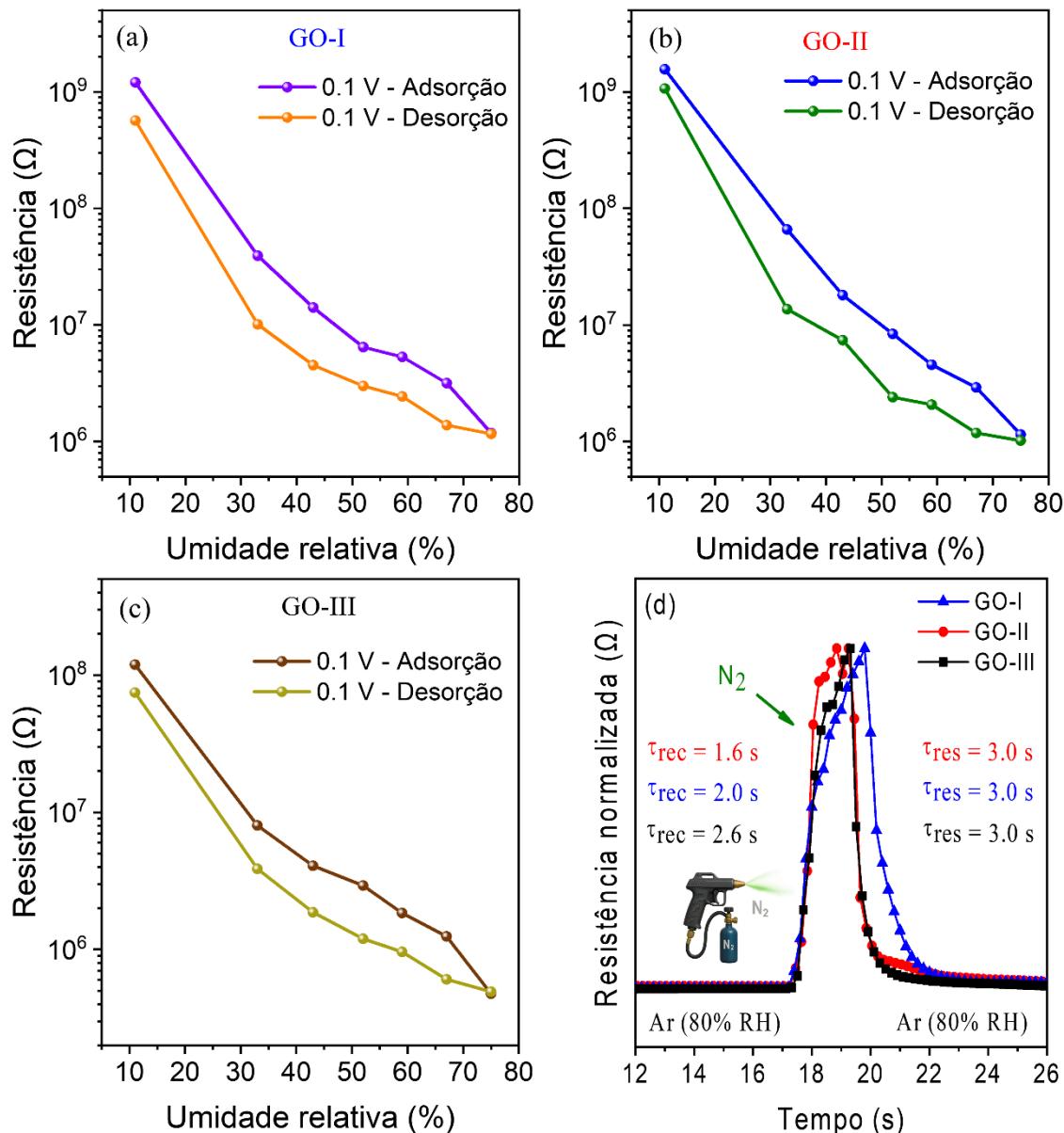


Figura 33: Curva de histerese de adsorção-dessorção de (a) GO-I, (b) GO-II e (c) GO-III, e (d) tempos de resposta e recuperação dos sensores submetidos a uma mudança abrupta na RH. Figura produzida pelo próprio autor.

As respostas dinâmicas dos dispositivos foram avaliadas por meio da exposição a uma mudança rápida na umidade, variando desde a umidade do ar atmosférico (~80% RH) até baixos níveis de umidade alcançados por meio de um fluxo breve e de mesma duração de N_2 . Na Figura 33d, a resposta dos sensores à variação na umidade relativa é representada em dois estágios distintos: o tempo de resposta (τ_{res}) e o tempo de recuperação (τ_{rec}). Os sensores de GO-I, GO-II e GO-III apresentaram tempos de resposta em torno de 3,0 s, enquanto os tempos de recuperação foram de 2,0 s, 1,6 s e 2,6 s, respectivamente. Esse desempenho rápido pode ser atribuído à presença de OFGs altamente hidrofílicos, à grande distância entre camadas dos filmes (>0,818 nm) e à elevada densidade de defeitos estruturais, que contribuem para a formação de caminhos preferenciais para o transporte de água, acelerando os processos de adsorção e dessorção. Esse comportamento está em consonância com o estudo de modelagem realizado por Wei et al., que enfatizou o transporte ultrarrápido de água em membranas de GO devido às suas microestruturas porosas.⁸⁸

Em suma, os sensores à base de GO desenvolvidos neste trabalho apresentaram alta sensibilidade e tempos de resposta e recuperação iguais ou superiores aos da literatura descritos na Tabela 4, evidenciando seu desempenho competitivo e potencial para monitoramento em tempo real da RH.¹⁰¹ Destaca-se que o GO-II, mesmo operando em baixa tensão, alcançou sensibilidade comparável à de sensores de GO não tratados, cuja faixa de variação reportada está entre 56% e 1362%.

Tabela 4: Propriedades dos sensores de umidade reportados na literatura para diferentes materiais de detecção baseados em GO. Tabela produzida pelo próprio autor.

Material	Tipo	% RH	Sens. (%)	τ_{res}/τ_{rec} (s)	Tensão (V)	Ref.
GO-I	Resistivo	11-75	1592	3.0/2.0	0.1 (DC)	Tese
GO-II	Resistivo	11-75	2113	3.0/1.6	0.1 (DC)	Tese
GO-III	Resistivo	11-75	388.1	3.0/2.6	0.1 (DC)	Tese
GO-8000	Resistivo	15-92	84.35	28/48	*	87
GO	Resistivo	8-95	1.43	3/7.7	1 (DC)	221
GO	Resistivo	11-95	516.41	*	4 (DC)	193
GO	Resistivo	11-97	737	33/49	-10/10 (DC)	75
GO	Resistivo	40-80	240.63	*	1 (DC)	71
rGO/MoS ₂	Resistivo	5-85	10.91	6.3/30.8	1 (DC)	286
Li-doped GO	Resistivo	11-97	3038	4/25	-10/10 (DC)	75

CNTs/CNF	Resistivo	11-95	1.20	202/107	1 (DC)	287
fGO	Resistivo	30-95	790	10/*	1 (DC)	288
PDDA/rGO	Resistivo	11-97	0.44	108/94	-1/1 (DC)	275
HNTs	Impedância	0-91.5	110,537.9	0.7/55	1 (AC)	289
Pencil-trace	Impedância	11-95	~11,903	1/12	1 (AC)	223
GO-I hydrogel	Impedância	11-96	24,369.6	3/29	0.5 (AC)	73
SnS ₂ /GO	Impedância	11-97	76,040.9	0.9/10	*	74
GO	Impedância	11-93	1362.56	5/11	1 (AC)	290
GO	Impedância	0-75	13.33	*	*	191
GO	Capacitivo	15-95	471.96	10.5/41	1 (AC)	238
PI/GO aerogel	Capacitivo	11-98	91.6	39/37	1 (AC)	72
GO	Tensão	11-100	56.66	1.9/3.9	1 (AC)	219

Bom	Moderado	Baixo	*Não avaliado
-----	----------	-------	---------------

5. Conclusões

Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados sensores resistivos de umidade relativa baseados em três tipos distintos de óxido de grafeno (GO-I, GO-II e GO-III), obtidos por diferentes modificações do método de Hummers. A influência da composição química, do grau de oxidação e dos defeitos estruturais permanentes nas propriedades sensoriais dos filmes de GO foi amplamente investigada. A caracterização das amostras de GO foi conduzida por meio de técnicas espectroscópicas (UV-Vis, FTIR, Raman, XPS), estruturais (XRD), morfológicas (AFM e MEV) e elétricas (I-V). Essas análises revelaram diferenças significativas na distribuição dos grupos funcionais oxigenados (OFGs), defeitos estruturais permanentes e no grau de oxidação entre os três materiais. Os sensores demonstraram variações significativas de sensibilidade dependendo de seu grau de oxidação, defeitos estruturais permanentes e composição química. Notavelmente, o GO-II apresentou um grau de oxidação intermediário, com elevada concentração de grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) e hidroxila ($-\text{OH}$), e baixa proporção de epóxi ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), o que contribuiu para um desempenho sensorial superior.

Os sensores de RHR fabricados com GO-II alcançaram a maior sensibilidade (2113 ± 2%) na faixa de 11% a 75% de RH, operando com baixa tensão (0,1 V), e apresentaram tempos de resposta e recuperação rápidos (3,0 s e 1,6 s, respectivamente), além de histerese moderada (<5% para RH superior a 11%). Tais características demonstram o grande potencial do GO-II para aplicações em dispositivos de monitoramento ambiental, detecção de umidade em tempo real, dispositivos vestíveis e flexíveis, e baixo consumo de energia.

Os resultados obtidos ressaltam que o desempenho de sensores de umidade baseados em GO não depende exclusivamente do grau de oxidação, mas sim de uma combinação sinérgica entre a natureza e proporção dos OFGs e a presença de defeitos estruturais permanentes. Em especial, a presença de grupos altamente polares (–C=O) favorece a formação de ligações de hidrogênio e a condução protônica, além de defeitos estruturais que aumentam os sítios ativos para migração de moléculas de água para as camadas internas do GO. Além disso, a rugosidade superficial moderada do GO-II pode ter favorecido a formação de caminhos contínuos para a transferência de prótons, ao facilitar a organização de moléculas de água e a formação de redes de ligações de hidrogênio, intensificando o mecanismo de condução do tipo Grotthuss.

Portanto, esta pesquisa oferece uma contribuição significativa ao entendimento da correlação entre estrutura e funcionalidade de materiais à base de óxido de grafeno em sensores resistivos de umidade, servindo como base para o desenvolvimento de novos dispositivos sensoriais de alta performance e baixo custo baseados em materiais bidimensionais funcionalizados.

Referências Bibliográficas

- (1) Yousefi, H.; Su, H.-M.; Imani, S. M.; Alkhaldi, K.; M. Filipe, C. D.; Didar, T. F. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality. *ACS Sens* 2019, 4 (4), 808–821. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00440>.
- (2) Prodanović, R.; Sarang, S.; Rančić, D.; Vulić, I.; Stojanović, G. M.; Stankovski, S.; Ostojić, G.; Baranovski, I.; Maksović, D. Trustworthy Wireless Sensor Networks for Monitoring Humidity and Moisture Environments. *Sensors* 2021, 21 (11), 3636. <https://doi.org/10.3390/s21113636>.
- (3) Ferreira, R. G.; Silva, A. P.; Nunes-Pereira, J. Current On-Skin Flexible Sensors, Materials, Manufacturing Approaches, and Study Trends for Health Monitoring: A Review. *ACS Sens* 2024, 9 (3), 1104–1133. <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c02555>.
- (4) Wei, M.; Li, F.; Miao, J. Research on Consistency Judgement of Indication Error for Calibration Result of Humidity Sensor in Meteorology. *Atmospheric and Climate Sciences* 2022, 12 (01), 43–53. <https://doi.org/10.4236/acs.2022.121004>.

- (5) Iniewski, K. K. *Smart Sensors for Industrial Applications*; 2017. <https://doi.org/10.1201/b14875>.
- (6) Javaid, M.; Haleem, A.; Rab, S.; Pratap Singh, R.; Suman, R. Sensors for Daily Life: A Review. *Sensors International* 2021, 2, 100121. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100121>.
- (7) Xu, Y.; Zhao, G.; Zhu, L.; Fei, Q.; Zhang, Z.; Chen, Z.; An, F.; Chen, Y.; Ling, Y.; Guo, P.; Ding, S.; Huang, G.; Chen, P.-Y.; Cao, Q.; Yan, Z. Pencil–Paper on-Skin Electronics. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2020, 117 (31), 18292–18301. <https://doi.org/10.1073/pnas.2008422117>.
- (8) Blank, T. A.; Eksperiandova, L. P.; Belikov, K. N. Recent Trends of Ceramic Humidity Sensors Development: A Review. *Sens Actuators B Chem* 2016, 228, 416–442. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>.
- (9) Farahani, H.; Wagiran, R.; Hamidon, M. N. *Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review*; 2014; Vol. 14. <https://doi.org/10.3390/s140507881>.
- (10) Wernecke, R.; Wernecke, J. *Industrial Moisture and Humidity Measurement: A Practical Guide*; 2013.
- (11) Cheng, H.; Xu, H.; Julian McClements, D.; Chen, L.; Jiao, A.; Tian, Y.; Miao, M.; Jin, Z. Recent Advances in Intelligent Food Packaging Materials: Principles, Preparation and Applications. *Food Chem* 2022, 375 (July 2021), 131738. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131738>.
- (12) Gao, J.; Chakraborty, A.; He, S.; Yang, S.; Afsarimanesh, N.; Nag, A.; Deng, S. Graphene-Based Sensors for the Detection of Microorganisms in Food: A Review. *Biosensors (Basel)* 2023, 13 (6), 1–14. <https://doi.org/10.3390/bios13060579>.
- (13) Rautio, J.; Kärkkäinen, T. J.; Jäppinen, J.; Korpinen, K.; Niemelä, M.; Silventoinen, P.; Leppänen, J. A. R.; Ingman, J. M. Reliability of Power Modules in Corrosive Environments: Effect of Heating on Dendritic Corrosion Growth in the Isolation Trenches. *IET Power Electronics* 2025, 18 (1). <https://doi.org/10.1049/pel2.70015>.
- (14) Kok, S. P.; Go, Y. I.; Wong, M. L. D. Effect of Hygroscopic and Electronic Materials, Challenges, and Sensing Requirements in Humidity-Controlled Industry. *J Electron Mater* 2025, 54 (9), 6960–6981. <https://doi.org/10.1007/s11664-025-12140-x>.
- (15) Veronica, N.; Heng, P. W. S.; Liew, C. V. Relative Humidity Cycling: Implications on the Stability of Moisture-Sensitive Drugs in Solid Pharmaceutical Products. *Mol Pharm* 2023, 20 (2), 1072–1085. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.2c00812>.
- (16) Dhondale, M. R.; Thakor, P.; Nambiar, A. G.; Singh, M.; Agrawal, A. K.; Shastri, N. R.; Kumar, D. Co-Crystallization Approach to Enhance the Stability of Moisture-Sensitive Drugs. *Pharmaceutics* 2023, 15 (1). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15010189>.
- (17) Min, R. Chemical Stability of Cosmetic Ingredients: Mechanisms of Degradation and Influencing Factors. *Applied and Computational Engineering* 2025, 156 (1), 35–40. <https://doi.org/10.54254/2755-2721/2025.mh25102>.
- (18) Serra, M.; Botelho, C.; Almeida, H.; Casas, A.; Teixeira, J. A.; Barros, A. N. Stable and Functional Cosmetic Creams Enriched with Grape Stem Extract: A Sustainable Skincare Strategy. *Antioxidants* 2025, 14 (7), 1–34. <https://doi.org/10.3390/antiox14070784>.

- (19) Seok, J.; Lee, B. Y.; Yoon, H. Y. Association between Humidity and Respiratory Health: The 2016–2018 Korea National Health and Nutrition Examination Survey. *Respir Res* 2024, 25 (1). <https://doi.org/10.1186/s12931-024-03054-z>.
- (20) Wolkoff, P. Indoor Air Humidity Revisited: Impact on Acute Symptoms, Work Productivity, and Risk of Influenza and COVID-19 Infection. *Int J Hyg Environ Health* 2024, 256 (September 2023), 114313. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2023.114313>.
- (21) Arman Kuzubasoglu, B. Recent Studies on the Humidity Sensor: A Mini Review. *ACS Appl Electron Mater* 2022, 4 (10), 4797–4807. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00721>.
- (22) Meng, Z.; Stoltz, R. M.; Mendecki, L.; Mirica, K. A. Electrically-Transduced Chemical Sensors Based on Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem Rev* 2019, 119 (1), 478–598. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00311>.
- (23) Jyothilal, H.; Shukla, G.; Walia, S.; Kundu, S.; Angappane, S. Humidity Sensing and Breath Analyzing Applications of TiO₂ Slanted Nanorod Arrays. *Sens Actuators A Phys* 2020, 301, 111758. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111758>.
- (24) Sberveglieri, G.; Anchisini, R.; Murri, R.; Ercoli, C.; Pinto, N. An Al₂O₃ Sensor for Low Humidity Content: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Sens Actuators B Chem* 1996, 32 (1), 1–5. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(96\)80100-6](https://doi.org/10.1016/0925-4005(96)80100-6).
- (25) Li, B.; Tian, Q.; Su, H.; Wang, X.; Wang, T.; Zhang, D. High Sensitivity Portable Capacitive Humidity Sensor Based on In₂O₃ Nanocubes-Decorated GO Nanosheets and Its Wearable Application in Respiration Detection. *Sens Actuators B Chem* 2019, 299. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126973>.
- (26) Kumar, A.; Kumari, P.; Kumar, M. S.; Gupta, G.; Shivagan, D. D.; Bapna, K. SnO₂ Nanostructured Thin Film as Humidity Sensor and Its Application in Breath Monitoring. *Ceram Int* 2023, 49 (15). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.020>.
- (27) Dellwo, U.; Keller, P.; Meyer, J. U. Fabrication and Analysis of a Thick-Film Humidity Sensor Based on MnWO₄. *Sens Actuators A Phys* 1997, 61 (1–3). [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(97\)80278-6](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)80278-6).
- (28) Staerz, A.; Berthold, C.; Russ, T.; Wicker, S.; Weimar, U.; Barsan, N. The Oxidizing Effect of Humidity on WO₃ Based Sensors. *Sens Actuators B Chem* 2016, 237. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.072>.
- (29) Park, S.; Seo, J.; Park, J.; Hwang, I.; Lee, H. S.; Jung, H.; Yoo, B. Capacitive Humidity Sensing Properties of Freestanding Bendable Porous SiO₂/Si Thin Films. *Sci Rep* 2022, 12 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15955-4>.
- (30) Duy, L. T.; Baek, J. Y.; Mun, Y. J.; Seo, H. Patternable Production of SrTiO₃ Nanoparticles Using 1-W Laser Directly on Flexible Humidity Sensor Platform Based on ITO/SrTiO₃/CNT. *J Mater Sci Technol* 2021, 71. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.024>.
- (31) Leondes, C. T. *MEMS/NEMS Handbook Techniques and Applications: Sensors and Actuators.*; 2006; Vol. 4.
- (32) Qin, J.; Tang, Y.; Zeng, Y.; Liu, X.; Tang, D. Recent Advances in Flexible Sensors: From Sensing Materials to Detection Modes. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 2024, 181 (PB), 118027. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.118027>.
- (33) Liu, L.; Dou, Y.; Wang, J.; Zhao, Y.; Kong, W.; Ma, C.; He, D.; Wang, H.; Zhang, H.; Chang, A.; Zhao, P. Recent Advances in Flexible Temperature Sensors: Materials, Mechanism, Fabrication, and Applications. *Advanced Science* 2024, 11 (36). <https://doi.org/10.1002/advs.202405003>.

- (34) Tulliani, J. M.; Inserra, B.; Ziegler, D. Carbon-Based Materials for Humidity Sensing: A Short Review. *Micromachines (Basel)* 2019, *10* (4). <https://doi.org/10.3390/mi10040232>.
- (35) Guo, Y.; Wei, X.; Gao, S.; Yue, W.; Li, Y.; Shen, G. Recent Advances in Carbon Material-Based Multifunctional Sensors and Their Applications in Electronic Skin Systems. *Adv Funct Mater* 2021, *31* (40), 1–35. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104288>.
- (36) Chiminelli, A.; Radović, I.; Fasano, M.; Fantoni, A.; Laspalas, M.; Kalinić, A.; Provenzano, M.; Fernandes, M. Modeling Carbon-Based Nanomaterials (CNMs) and Derived Composites and Devices. *Sensors* 2024, *24* (23), 1–24. <https://doi.org/10.3390/s24237665>.
- (37) Sett, A.; Biswas, K.; Majumder, S.; Datta, A.; Kanti Bhattacharyya, T. Graphene and Its Nanocomposites Based Humidity Sensors: Recent Trends and Challenges. In *Humidity Sensors - Types and Applications*; IntechOpen, 2023; pp 225–240. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98185>.
- (38) Ma, H.; Ding, J.; Zhang, Z.; Gao, Q.; Liu, Q.; Wang, G.; Zhang, W.; Fan, X. Recent Advances in Graphene-Based Humidity Sensors with the Focus on Structural Design: A Review. *IEEE Sens J* 2024, *24* (13), 20289–20311. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2024.3398003>.
- (39) Suvarnaphaet, P.; Pechprasarn, S. Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. *Sensors (Switzerland)*. 2017. <https://doi.org/10.3390/s17102161>.
- (40) Lee, J.; Kim, J.; Kim, S.; Min, D. H. Biosensors Based on Graphene Oxide and Its Biomedical Application. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.001>.
- (41) Sontakke, A. D.; Tiwari, S.; Purkait, M. K. A Comprehensive Review on Graphene Oxide-Based Nanocarriers: Synthesis, Functionalization and Biomedical Applications. *FlatChem*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100484>.
- (42) Lakshmanan, R.; Maulik, N. Graphene-Based Drug Delivery Systems in Tissue Engineering and Nanomedicine. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*. 2018. <https://doi.org/10.1139/cjpp-2018-0225>.
- (43) Wu, J.; Lin, H.; Moss, D. J.; Loh, K. P.; Jia, B. Graphene Oxide for Photonics, Electronics and Optoelectronics. *Nature Reviews Chemistry*. 2023. <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00458-7>.
- (44) Moss, D. J. Review: Graphene Oxide 2D Thin Films for High Performance Nonlinear Integrated Photonics. *Laser Photon Rev* 2023.
- (45) Abdillah, O. B.; Rus, Y. Bin; Ulfa, M.; Dedi; Iskandar, F. Recent Progress on Reduced Graphene Oxide and Polypyrrole Composites for High Performance Supercapacitors: A Review. *Journal of Energy Storage*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109300>.
- (46) Chen, Y.; Fu, K.; Zhu, S.; Luo, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Hitz, E.; Yao, Y.; Dai, J.; Wan, J.; Danner, V. A.; Li, T.; Hu, L. Reduced Graphene Oxide Films with Ultrahigh Conductivity as Li-Ion Battery Current Collectors. *Nano Lett* 2016, *16* (6). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00743>.
- (47) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>.
- (48) Sachdeva, H. Recent Advances in the Catalytic Applications of GO/RGO for Green Organic Synthesis. *Green Processing and Synthesis*. 2020. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0055>.

- (49) Wang, Y.; Pan, C.; Chu, W.; Vipin, A. K.; Sun, L. Environmental Remediation Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. *Nanomaterials*. 2019. <https://doi.org/10.3390/nano9030439>.
- (50) Jíříčková, A.; Jankovský, O.; Sofer, Z.; Sedmidubský, D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials* 2022, *15* (3). <https://doi.org/10.3390/ma15030920>.
- (51) Jena, G.; Philip, J. A Review on Recent Advances in Graphene Oxide-Based Composite Coatings for Anticorrosion Applications. *Progress in Organic Coatings*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107208>.
- (52) Danula Udumulla, Thusitha Ginigaddara, Thushara Jayasinghe, P. M. and S. B. Effect of Graphene Oxide Nanomaterials on the Durability Of. *Materials* 2024, *17*, 1–23.
- (53) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (54) Guo, H.; Wang, X.; Qian, Q.; Wang, F.; Xia, X. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano* 2009, *3* (9), 2653–2659. <https://doi.org/10.1021/nn900227d>.
- (55) Paneri, A.; Moghaddam, S. Impact of Synthesis Conditions on Physicochemical and Transport Characteristics of Graphene Oxide Laminates. *Carbon N Y* 2015, *86*, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.024>.
- (56) Singh, R. K.; Kumar, R.; Singh, D. P. Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications. *RSC Advances*. 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra07626b>.
- (57) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* 2010, *22* (35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- (58) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem Phys Lett* 1998, *287* (1–2), 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- (59) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J Phys Chem B* 1998, *102* (23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- (60) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat Chem* 2009, *1* (5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- (61) Accardino, S. R.; Montes De Oca, J. M.; Rodriguez Fris, J. A.; Appignanesi, G. A. Hydrophilic Behavior of Graphene and Graphene-Based Materials. *Journal of Chemical Physics* 2015, *143* (15). <https://doi.org/10.1063/1.4933011>.
- (62) Karim, M. R.; Hatakeyama, K.; Matsui, T.; Takehira, H.; Taniguchi, T.; Koinuma, M.; Matsumoto, Y.; Akutagawa, T.; Nakamura, T.; Noro, S. I.; Yamada, T.; Kitagawa, H.; Hayami, S. Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity. *J Am Chem Soc* 2013, *135* (22), 8097–8100. <https://doi.org/10.1021/ja401060q>.
- (63) Wakata, K.; Islam, M. S.; Karim, M. R.; Hatakeyama, K.; Rabin, N. N.; Ohtani, R.; Nakamura, M.; Koinuma, M.; Hayami, S. Role of Hydrophilic Groups in Acid Intercalated Graphene Oxide as a Superionic Conductor. *RSC Adv* 2017, *7* (35), 21901–21905. <https://doi.org/10.1039/c7ra01634d>.
- (64) Zięba, W.; Jurkiewicz, K.; Burian, A.; Pawlyta, M.; Boncel, S.; Szymański, G. S.; Kubacki, J.; Kowalczyk, P.; Krukiewicz, K.; Furuse, A.; Kaneko, K.; Terzyk, A. P. High-Surface-Area Graphene Oxide for Next-Generation Energy Storage

- Applications. *ACS Appl Nano Mater* 2022, 5 (12), 18448–18461.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04281>.
- (65) Zhu, C.; Tao, L. Q.; Wang, Y.; Zheng, K.; Yu, J.; L, X.; Chen, X.; Huang, Y. Graphene Oxide Humidity Sensor with Laser-Induced Graphene Porous Electrodes. *Sens Actuators B Chem* 2020, 325 (May), 128790.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128790>.
- (66) Karim, M. R.; Rahman, M. M.; Asiri, A. M. Termination of Structural Deformation and Proton-Electron Conductive Inflection of Graphene Oxide in Six Years. *ACS Appl Electron Mater* 2020, 2 (5), 1304–1312.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00101>.
- (67) Shi, L.; Ying, Z.; Xu, A.; Cheng, Y. Unraveling the Water-Mediated Proton Conduction Mechanism along the Surface of Graphene Oxide. *Chemistry of Materials* 2020, 32 (14), 6062–6069.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01512>.
- (68) Duan, H.; Ying, Z.; Tian, L.; Cheng, Y.; Shi, L. Aqueous Proton Transportation in Graphene-Based Nanochannels. *Langmuir* 2022, 38 (49), 15413–15421.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02773>.
- (69) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltzberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2008. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>.
- (70) Zeng, S.; Pan, Q.; Huang, Z.; Gu, C.; Wang, T.; Xu, J.; Yan, Z.; Zhao, F.; Li, P.; Tu, Y.; Fan, Y.; Chen, L. Ultrafast Response of Self-Powered Humidity Sensor of Flexible Graphene Oxide Film. *Mater Des* 2023, 226, 111683.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111683>.
- (71) Wang, C.; Cui, Z.; Zhu, Y.; Liu, X.; Wang, L.; Wang, L. J. Nanoarchitectonics of High-Sensitivity Humidity Sensors Based on Graphene Oxide Films for Respiratory Monitoring. *Diam Relat Mater* 2024, 144 (November 2023), 110970.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110970>.
- (72) Han, K.; Li, Y. Flexible Parallel-Type Capacitive Humidity Sensors Based on the Composite of Polyimide Aerogel and Graphene Oxide with Capability of Detecting Water Content Both in Air and Liquid. *Sens Actuators B Chem* 2024, 401 (September 2023), 135050. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135050>.
- (73) Kim, S. J.; Park, H. J.; Yoon, E. S.; Choi, B. G. Preparation of Reduced Graphene Oxide Sheets with Large Surface Area and Porous Structure for High-Sensitivity Humidity Sensor. *Chemosensors* 2023, 11 (5).
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11050276>.
- (74) Zhang, D.; Zong, X.; Wu, Z. Fabrication of Tin Disulfide/Graphene Oxide Nanoflower on Flexible Substrate for Ultrasensitive Humidity Sensing with Ultralow Hysteresis and Good Reversibility. *Sens Actuators B Chem* 2019, 287 (November 2018), 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.123>.
- (75) Rathi, K.; Pal, K. Impact of Doping on GO: Fast Response-Recovery Humidity Sensor. *ACS Omega* 2017, 2 (3), 842–851.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00399>.
- (76) Le, X.; Liu, Y.; Peng, L.; Pang, J.; Xu, Z.; Gao, C.; Xie, J. Surface Acoustic Wave Humidity Sensors Based on Uniform and Thickness Controllable Graphene Oxide Thin Films Formed by Surface Tension. *Microsyst Nanoeng* 2019, 5 (1).
<https://doi.org/10.1038/s41378-019-0075-0>.
- (77) Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, C. W. B. R. S. R. The Chemistry of Graphene Oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* 2010, 61–95. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3.

- (78) Guerrero-Contreras, J.; Caballero-Briones, F. Graphene Oxide Powders with Different Oxidation Degree, Prepared by Synthesis Variations of the Hummers Method. *Mater Chem Phys* 2015, *153*, 209–220.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>.
- (79) de Lima, A. H.; Scarpa, I.; Azevedo, N. C. L.; Lelis, G. C.; Strauss, M.; Martinez, D. S. T.; Furlan de Oliveira, R. Oxidative Debris in Graphene Oxide: A Decade of Research. *J Mater Chem C Mater* 2023, *11* (37).
<https://doi.org/10.1039/d3tc02057f>.
- (80) Lima, A. H.; Mendonça, J. P.; Duarte, M.; Stavale, F.; Legnani, C.; De Carvalho, G. S. G.; Maciel, I. O.; Sato, F.; Fragneaud, B.; Quirino, W. G. Reduced Graphene Oxide Prepared at Low Temperature Thermal Treatment as Transparent Conductors for Organic Electronic Applications. *Organic Electronics: physics, materials, applications* 2017, *49*, 165–173.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.05.054>.
- (81) Chen, J.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Yao, B.; Li, Y.; Huang, L.; Li, C.; Shi, G. Water-Enhanced Oxidation of Graphite to Graphene Oxide with Controlled Species of Oxygenated Groups. *Chem Sci* 2016. <https://doi.org/10.1039/c5sc03828f>.
- (82) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon N Y* 2013, *53*, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.
- (83) Lima, A. H.; Tavares, C. T.; da Cunha, C. C. S.; Vicentini, N. C.; Carvalho, G. R.; Fragneaud, B.; Maciel, I. O.; Legnani, C.; Quirino, W. G.; de Oliveira, L. F. C.; Sato, F.; de Mendonça, J. P. A. Origin of Optical Bandgap Fluctuations in Graphene Oxide. *European Physical Journal B* 2020, *93* (6).
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-100578-7>.
- (84) Haidry, A. A.; Wang, Z.; Fatima, Q.; Zavabeti, A.; Xie, L.; Zhu, H.; Li, Z. Thermally Reduced Graphene Oxide Showing N- to p-Type Electrical Response Inversion with Water Adsorption. *Appl Surf Sci* 2020, *531* (July), 147285.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147285>.
- (85) Fatima, Q.; Haidry, A. A.; Yao, Z.; He, Y.; Li, Z.; Sun, L.; Xie, L. The Critical Role of Hydroxyl Groups in Water Vapor Sensing of Graphene Oxide. *Nanoscale Adv* 2019, *1* (4), 1319–1330. <https://doi.org/10.1039/c8na00135a>.
- (86) Qiu, R.; Yuan, S.; Xiao, J.; Chen, X. D.; Selomulya, C.; Zhang, X.; Woo, M. W. Effects of Edge Functional Groups on Water Transport in Graphene Oxide Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, *11* (8), 8483–8491.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b00492>.
- (87) Zhang, X.; Zhang, G.; Wang, F. K.; Chi, H. Evolution of Oxygen Content of Graphene Oxide for Humidity Sensing. *Molecules* 2024, *29* (16), 1–13.
<https://doi.org/10.3390/molecules29163741>.
- (88) Wei, N.; Peng, X.; Xu, Z. Understanding Water Permeation in Graphene Oxide Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014, *6* (8), 5877–5883.
<https://doi.org/10.1021/am500777b>.
- (89) Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Son, Y. W. Origin of Anomalous Water Permeation through Graphene Oxide Membrane. *Nano Lett* 2013, *13* (8), 3930–3935. <https://doi.org/10.1021/nl4020292>.
- (90) Bayer, T.; Bishop, S. R.; Perry, N. H.; Sasaki, K.; Lyth, S. M. Tunable Mixed Ionic/Electronic Conductivity and Permittivity of Graphene Oxide Paper for Electrochemical Energy Conversion. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, *8* (18), 11466–11475. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01670>.

- (91) Yu, H.; He, Y.; Xiao, G.; Fan, Y.; Ma, J.; Gao, Y.; Hou, R.; Yin, X.; Wang, Y.; Mei, X. The Roles of Oxygen-Containing Functional Groups in Modulating Water Purification Performance of Graphene Oxide-Based Membrane. *Chemical Engineering Journal* 2020, 389 (February). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124375>.
- (92) Koinuma, M.; Ogata, C.; Kamei, Y.; Hatakeyama, K.; Tateishi, H.; Watanabe, Y.; Taniguchi, T.; Gezuhara, K.; Hayami, S.; Funatsu, A.; Sakata, M.; Kuwahara, Y.; Kurihara, S.; Matsumoto, Y. Photochemical Engineering of Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116 (37), 19822–19827. <https://doi.org/10.1021/jp305403r>.
- (93) Nair, R. R.; Wu, H. A.; Jayaram, P. N.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. Unimpeded Permeation of Water through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science (1979)* 2012, 335 (6067), 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>.
- (94) Medhekar, N. V.; Ramasubramaniam, A.; Ruoff, R. S.; Shenoy, V. B. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. *ACS Nano* 2010, 4 (4), 2300–2306. <https://doi.org/10.1021/nn901934u>.
- (95) Wee, B. H.; Khoh, W. H.; Sarker, A. K.; Lee, C. H.; Hong, J. D. High-Performance Moisture Sensor Based on Ultralarge Graphene Oxide. *Nanoscale* 2015, 7 (42), 17805–17811. <https://doi.org/10.1039/c5nr05726d>.
- (96) Guo, L.; Jiang, H. B.; Shao, R. Q.; Zhang, Y. L.; Xie, S. Y.; Wang, J. N.; Li, X. Bin; Jiang, F.; Chen, Q. D.; Zhang, T.; Sun, H. B. Two-Beam-Laser Interference Mediated Reduction, Patterning and Nanostructuring of Graphene Oxide for the Production of a Flexible Humidity Sensing Device. *Carbon N Y* 2012, 50 (4), 1667–1673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.011>.
- (97) Rabchinskii, M. K.; Varezhnikov, A. S.; Sysoev, V. V.; Solomatin, M. A.; Ryzhkov, S. A.; Baidakova, M. V.; Stolyarova, D. Y.; Shnitov, V. V.; Pavlov, S. S.; Kirilenko, D. A.; Shvidchenko, A. V.; Lobanova, E. Y.; Gudkov, M. V.; Smirnov, D. A.; Kislenko, V. A.; Pavlov, S. V.; Kislenko, S. A.; Struchkov, N. S.; Bobrinetskiy, I. I.; Emelianov, A. V.; Liang, P.; Liu, Z.; Brunkov, P. N. Hole-Matrixed Carbonylated Graphene: Synthesis, Properties, and Highly-Selective Ammonia Gas Sensing. *Carbon N Y* 2021, 172, 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.087>.
- (98) Li, W.; Zhang, J.; Xu, C.; Ma, W.; Yu, P.; Mao, L. Insight into the Role of Oxygen-Containing Groups in the Proton Conductivity of Graphdiyne Oxides. *J Mater Chem C Mater* 2023, 12 (5), 1661–1667. <https://doi.org/10.1039/d3tc04273a>.
- (99) Phan, D. T.; Chung, G. S. Effects of Rapid Thermal Annealing on Humidity Sensor Based on Graphene Oxide Thin Films. *Sens Actuators B Chem* 2015, 220, 1050–1055. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.055>.
- (100) Karim, M. R.; Islam, M. S.; Hatakeyama, K.; Nakamura, M.; Ohtani, R.; Koinuma, M.; Hayami, S. Effect of Interlayer Distance and Oxygen Content on Proton Conductivity of Graphite Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120 (38), 21976–21982. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06301>.
- (101) Vicentini, N. C.; Lima, A. H.; Carvalho, G. R.; Tavares, C. T.; Fernandes, A. C. P.; Cunha, C. C. S.; Araújo, J. R.; Palheta, S. M. S.; Fragneaud, B.; Maciel, I. O.; Legnani, C.; Quirino, W. G. Impact of GO Chemical Composition on the Performance of Humidity Sensors. *ACS Omega* 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c04175>.

- (102) Hatakeyama, K.; Karim, M. R.; Ogata, C.; Tateishi, H.; Funatsu, A.; Taniguchi, T.; Koinuma, M.; Hayami, S.; Matsumoto, Y. Proton Conductivities of Graphene Oxide Nanosheets: Single, Multilayer, and Modified Nanosheets. *Angewandte Chemie - International Edition* 2014, **53** (27), 6997–7000. <https://doi.org/10.1002/anie.201309931>.
- (103) Stevie, F. A.; Donley, C. L. Introduction to X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2020, **38** (6). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- (104) Greczynski, G.; Hultman, L. A Step-by-Step Guide to Perform x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J Appl Phys* 2022, **132** (1). <https://doi.org/10.1063/5.0086359>.
- (105) Pereira, M. L. R. D.; Nascente, P. A. de P. *Técnicas de Análise de Superfícies*; UFRJ, E., Ed.; 2022.
- (106) Greczynski, G.; Hultman, L. The Same Chemical State of Carbon Gives Rise to Two Peaks in X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Sci Rep* 2021, **11** (1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90780-9>.
- (107) Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; Vol. 82. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03209-1>.
- (108) Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Ares, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. The Effect of the Parent Graphite on the Structure of Graphene Oxide. *Carbon N Y* 2012, **50** (1), 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.045>.
- (109) Chang, M. S.; Kim, Y. S.; Kang, J. H.; Park, J.; Sung, S. J.; So, S. H.; Park, K. T.; Yang, S. J.; Kim, T.; Park, C. R. Guidelines for Tailored Chemical Functionalization of Graphene. *Chemistry of Materials* 2017, **29** (1), 307–318. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02885>.
- (110) Some, S.; Kim, Y.; Yoon, Y.; Yoo, H.; Lee, S.; Park, Y.; Lee, H. High-Quality Reduced Graphene Oxide by a Dual-Function Chemical Reduction and Healing Process. *Sci Rep* 2013, **3** (Figure 1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep01929>.
- (111) Koningsberger, D. C.; Mojet, B. L.; Van Dorssen, G. E.; Ramaker, D. E. XAFS Spectroscopy; Fundamental Principles and Data Analysis. *Top Catal* 2000, **10** (3–4), 143–155. <https://doi.org/10.1023/a:1019105310221>.
- (112) Nascimento-Dias, B. L. do; Anjos, V. de C. dos. Espectroscopia de Fotoelétrons Por Raios X:Conceitos Físicos e Os Processos Experimentais. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 2021, **43**, 1–5. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2021-0006>.
- (113) J., C. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; 1992.
- (114) Turner, N. H. Surface Analysis: X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy. *Anal Chem* 1990, **62** (12), 21–33. <https://doi.org/10.1021/ac00211a002>.
- (115) Briggs, D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Handbook of Adhesion: Second Edition* 2005, 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- (116) Chusuei, C. C.; Goodman, D. W. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier, 2013; pp 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05460-3>.
- (117) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0470867930>.

- (118) Abdolhosseinzadeh, S.; Asgharzadeh, H.; Kim, H. S. Fast and Fully-Scalable Synthesis of Reduced Graphene Oxide. *Sci Rep* 2015, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep10160>.
- (119) Jia, J.; Kan, C. M.; Lin, X.; Shen, X.; Kim, J. K. Effects of Processing and Material Parameters on Synthesis of Monolayer Ultralarge Graphene Oxide Sheets. *Carbon N Y* 2014, 77, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.027>.
- (120) Townshend, A. *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed.; 2016.
- (121) Almeida de Mendonça, J. P.; Lima, A. H. de; Junqueira, G. M. A.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Maciel, I. O.; Sato, F. Structural and Vibrational Study of Graphene Oxide via Coronene Based Models: Theoretical and Experimental Results. *Mater Res Express* 2016, 3 (5), 055020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/5/055020>.
- (122) Fiore, T.; Pellerito, C. Infrared Absorption Spectroscopy. In *Spectroscopy for Materials Characterization*; Wiley, 2021; pp 129–167. <https://doi.org/10.1002/9781119698029.ch5>.
- (123) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials* 2011, 23 (20), 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>.
- (124) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull* 1968, 3 (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- (125) Mathkar, A.; Tozier, D.; Cox, P.; Ong, P.; Galande, C.; Balakrishnan, K.; Leela Mohana Reddy, A.; Ajayan, P. M. Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2012, 3 (8), 986–991. <https://doi.org/10.1021/jz300096t>.
- (126) Al Ktash, M.; Knoblich, M.; Eberle, M.; Wackenhet, F.; Brecht, M. UV Hyperspectral Imaging with Xenon and Deuterium Light Sources: Integrating PCA and Neural Networks for Analysis of Different Raw Cotton Types. *J Imaging* 2024, 10 (12). <https://doi.org/10.3390/jimaging10120310>.
- (127) Shinde, G.; Godage, R. K.; Jadhav, R. S.; Manoj, B.; Aniket, B. A Review on Advances in UV Spectroscopy. *Research Journal of Science and Technology* 2020, 12 (1), 47. <https://doi.org/10.5958/2349-2988.2020.00005.4>.
- (128) Rodney, W. S.; Spindler, R. J. Index of Refraction of Fused Quartz Glass for Ultraviolet, Visible, and Infrared Wavelengths*†. *J Opt Soc Am* 1954, 44 (9), 677. <https://doi.org/10.1364/josa.44.000677>.
- (129) Upstone, S. L. Ultraviolet/Visible Light Absorption Spectrophotometry in Clinical Chemistry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0547>.
- (130) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. James.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 7a.; 2004.
- (131) Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; Analytical Techniques in the Sciences; Wiley, 2004; Vol. 8. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- (132) Physical Chemistry: A Molecular Approach. *Choice Reviews Online* 1998, 35 (05), 35-2708-35–2708. <https://doi.org/10.5860/choice.35-2708>.
- (133) Atkins, P.; Paula, J. de; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*; 2022. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198847816.001.0001>.
- (134) House, J. E. *Inorganic Chemistry*; Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/C20170010844>.

- (135) Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry 5th Ed.*; 2014; Vol. 41.
- (136) Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Materials Today* 2008, 11 (3), 57. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(08\)70021-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(08)70021-x).
- (137) Jorio, A.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*; 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632695>.
- (138) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat Nanotechnol* 2008, 3, 101.
- (139) Esmaeili, A.; Entezari, M. H. Facile and Fast Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Bath Ultrasonic Irradiation. *J Colloid Interface Sci* 2014, 432, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.055>.
- (140) Morimoto, N.; Suzuki, H.; Takeuchi, Y.; Kawaguchi, S.; Kunisu, M.; Bielawski, C. W.; Nishina, Y. Real-Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned. *Chemistry of Materials* 2017, 29 (5), 2150–2156. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04807>.
- (141) Jubu, P. R.; Yam, F. K.; Igba, V. M.; Beh, K. P. Tauc-Plot Scale and Extrapolation Effect on Bandgap Estimation from UV–Vis–NIR Data – A Case Study of β -Ga₂O₃. *J Solid State Chem* 2020, 290. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>.
- (142) Welter, E. S.; Garg, S.; Gläser, R.; Goepel, M. Methodological Investigation of the Band Gap Determination of Solid Semiconductors via UV/Vis Spectroscopy. *ChemPhotoChem* 2023, 7 (6). <https://doi.org/10.1002/cptc.202300001>.
- (143) Tene, T.; Guevara, M.; Benalcázar Palacios, F.; Morocho Barrionuevo, T. P.; Vacacela Gomez, C.; Bellucci, S. Optical Properties of Graphene Oxide. *Front Chem* 2023, 11 (July), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1214072>.
- (144) Johari, P.; Shenoy, V. B. Modulating Optical Properties of Graphene Oxide: Role of Prominent Functional Groups. *ACS Nano* 2011, 5 (9), 7640–7647. <https://doi.org/10.1021/nn202732t>.
- (145) Shen, Y.; Yang, S.; Zhou, P.; Sun, Q.; Wang, P.; Wan, L.; Li, J.; Chen, L.; Wang, X.; Ding, S.; Zhang, D. W. Evolution of the Band-Gap and Optical Properties of Graphene Oxide with Controllable Reduction Level. *Carbon N Y* 2013, 62, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.007>.
- (146) Yang, G.; Li, L.; Lee, W. B.; Ng, M. C. Structure of Graphene and Its Disorders: A Review. *Sci Technol Adv Mater* 2018, 19 (1), 613–648. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>.
- (147) Ciurczak, E. W.; Igne, B.; Workman, J.; Burns, D. A. *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Third Edit.; Ciurczak, E. W., Igne, B., Workman, Jr., Burns, D. A., Eds.; CRC Press: Fourth edition. | Boca Raton : Taylor and Francis, 2021. |, 2021. <https://doi.org/10.1201/b22513>.
- (148) Rodrigues, A. D. G.; Galzerani, J. C. Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 2012, 34 (4), 4309.
- (149) Sala, O. *Fundamentos Da Espectroscopia Raman e No Infravermelho*, 2nd ed.; Unesp, Ed.; São Paulo, 2008.
- (150) Beć, K. B.; Grabska, J.; Huck, C. W. Physical Principles of Infrared Spectroscopy. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; 2022; Vol. 98. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.001>.
- (151) Faria, D. L. A. De; Afonso, M. C. Espectroscopia Raman : Uma Nova Luz No Estudo de Bens Culturais. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* 2002, 12, 249–267.

- (152) Zhang, C.; Dabbs, D. M.; Liu, L. M.; Aksay, I. A.; Car, R.; Selloni, A. Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 2015, **119** (32), 18167–18176. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02727>.
- (153) Milkey, R. G. Potassium Bromide Method of Infrared Sampling. *Anal Chem* 1958, **30** (12). <https://doi.org/10.1021/ac60144a014>.
- (154) Mawhinney, D. B.; Rossin, J. A.; Gerhart, K.; Yates, J. T. Adsorption Studies by Transmission IR Spectroscopy: A New Method for Opaque Materials. *Langmuir* 1999, **15** (13). <https://doi.org/10.1021/la9816914>.
- (155) Xu, T.; Cai, Q.; Duan, W.; Wang, K.; Jia, B.; Luo, H.; Liu, D. Effect of Substrate Temperature on the Structural, Morphological, and Infrared Optical Properties of KBr Thin Films. *Materials* 2025, **18** (15), 3644. <https://doi.org/10.3390/ma18153644>.
- (156) Wang, H. S.; Lu, F.; Zhai, H. A Method to Collect an Infrared Spectrum in Solution. *Analytical Sciences* 2007, **23** (7). <https://doi.org/10.2116/analsci.23.869>.
- (157) Singh, S.; Ozaki, Y.; Antoni Czarnecki, M. Association and Solubility of Chlorophenols in CCl₄: MIR/NIR Spectroscopic and DFT Study. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2022, 274. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121077>.
- (158) Jayasooriya, U. A. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; 1991; Vol. 47. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80026-F](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80026-F).
- (159) Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edi.; CRC Press, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10777>.
- (160) Cunha, D. A. da S.; Cabral, M. R. P.; Soares, E. R. P.; Sguarizi, A. D.; Cabeza, N. A. Aplicações de Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada de Fourier (FTIR) Para Caracterização de Complexos. *Eneplex* 2014, 12.
- (161) Brusko, V.; Khannanov, A.; Rakhmatullin, A.; Dimiev, A. M. Unraveling the Infrared Spectrum of Graphene Oxide. *Carbon N Y* 2024, **229** (July), 119507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119507>.
- (162) Mudunkotuwa, I. A.; Minshid, A. Al; Grassian, V. H. ATR-FTIR Spectroscopy as a Tool to Probe Surface Adsorption on Nanoparticles at the Liquid-Solid Interface in Environmentally and Biologically Relevant Media. *Analyst*. 2014. <https://doi.org/10.1039/c3an01684f>.
- (163) Shukla, U. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A Power Full Method for Creating Fingerprint of Molecules of Nanomaterials. *J Mol Struct* 2025, **1322** (P2), 140454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140454>.
- (164) Brady, John B., Boardman, S. J. Introducing Mineralogy Students to X-Ray Diffraction Through Optical Diffraction Experiments Using Lasers. *Jour. Geol. Education*. 1995, pp 471–476.
- (165) Bragg, W. H. ;; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 1913, **88** (605), 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- (166) Whittig, L. D.; Allardice, W. R. X-Ray Diffraction Techniques. In *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods*; wiley, 2018; pp 331–362. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>.
- (167) Thibault, P.; Dierolf, M.; Menzel, A.; Bunk, O.; David, C.; Pfeiffer, F. High-Resolution Scanning X-Ray Diffraction Microscopy. *Science (1979)* 2008, **321** (5887). <https://doi.org/10.1126/science.1158573>.

- (168) Ameh, E. S. A Review of Basic Crystallography and X-Ray Diffraction Applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2019, **105** (7–8). <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- (169) Hammond, C. The Basics of Crystallography and Diffraction (2nd Edn). *Meas Sci Technol* 2002, **13** (2). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/2/708>.
- (170) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*; 2003. <https://doi.org/10.1002/jrs.1407>.
- (171) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys Rep* 2009, **473** (5–6), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- (172) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Phys Rep* 2005, **409** (2), 47–99. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>.
- (173) Thomsen, C.; Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys Rev Lett* 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5214>.
- (174) Ferrari, A.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- (175) Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007. <https://doi.org/10.1039/b613962k>.
- (176) Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Quantifying Ion-Induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene. *Carbon N Y* 2010, **48** (5), 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.
- (177) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2004, **362** (1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- (178) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett* 2011. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (179) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat Nanotechnol* 2013, **8** (4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (180) López-Díaz, D.; López Holgado, M.; García-Fierro, J. L.; Velázquez, M. M. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 2017, **121** (37), 20489–20497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>.
- (181) Edwards, H. G. M. Raman Microscopy: Developments and Applications. *Meas Sci Technol* 1996, **7** (11). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/7/11/024>.
- (182) Buchsteiner, A.; Lerf, A.; Pieper, J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, **110** (45), 22328–22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>.
- (183) Zhang, Y. L.; Liu, Y. Q.; Han, D. D.; Ma, J. N.; Wang, D.; Li, X. Bin; Sun, H. B. Quantum-Confinement-Superfluidics-Enabled Moisture Actuation Based on Unilaterally Structured Graphene Oxide Papers. *Advanced Materials* 2019, **31** (32), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.201901585>.

- (184) Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*; 2006.
- (185) Wallace, J. M.; Hobbs, P. V. *Atmospheric Science: An Introductory Survey*; 2006. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-00034-8>.
- (186) Lovell-Smith, J. W.; Feistel, R.; Harvey, A. H.; Hellmuth, O.; Bell, S. A.; Heinonen, M.; Cooper, J. R. Metrological Challenges for Measurements of Key Climatological Observables. Part 4: Atmospheric Relative Humidity. *Metrologia* 2015, 53 (1), R40–R59. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1/R40>.
- (187) Nelson, H. F.; Sauer, H. J. Formulation of High-Temperature Properties for Moist Air. *HVAC and R Research* 2002, 8 (3), 311–334. <https://doi.org/10.1080/10789669.2002.10391444>.
- (188) Medeiros, A. carlos. Preparo e Uso de Soluções Salinas Saturadas Para a Caracterização Fisiológica de Sementes Florestais. *Quim. Nova* 2013, 36 (1), 131–142.
- (189) ASTM International. Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. *ASTM Standards*. ASTM International: West Conshohocken, PA November 1, 2020, pp 32–34. <https://doi.org/10.1520/E0104-20A>.
- (190) Dias Maia, G.; Albini, G.; Teixeira Freire, J. Thermodynamic Analysis for the Hygroscopic Behavior of Barley Seeds (*Hordeum Vulgare L.*). *Japan Journal of Food Engineering* 2016, 17 (4), 131–138. <https://doi.org/10.11301/jsfe.17.131>.
- (191) Hassan, G.; Sajid, M.; Choi, C. Highly Sensitive and Full Range Detectable Humidity Sensor Using PEDOT:PSS, Methyl Red and Graphene Oxide Materials. *Sci Rep* 2019, 9 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51712-w>.
- (192) Yao, Y.; Chen, X.; Guo, H.; Wu, Z.; Li, X. Humidity Sensing Behaviors of Graphene Oxide-Silicon Bi-Layer Flexible Structure. *Sens Actuators B Chem* 2012, 161 (1), 1053–1058. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.007>.
- (193) Yao, Y.; Chen, X.; Zhu, J.; Zeng, B.; Wu, Z.; Li, X. The Effect of Ambient Humidity on the Electrical Properties of Graphene Oxide Films. *Nanoscale Res Lett* 2012, 7, 2–19. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-363>.
- (194) McGrath, M. J.; Scanaill, C. N. *Sensor Technologies: Healthcare, Wellness and Environmental Applications*, 1st ed.; Springer Nature, 2013.
- (195) Neamen, D. *Semiconductors Physics and Devices*; 2003.
- (196) Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley, 2006; Vol. 16. <https://doi.org/10.1002/0470068329>.
- (197) Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*; 2014; Vol. 9781461489. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>.
- (198) Garg, B.; Bisht, T.; Ling, Y. C. Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective. *Molecules* 2014, 19 (9), 14582–14614. <https://doi.org/10.3390/molecules190914582>.
- (199) Lv, C.; Hu, C.; Luo, J.; Liu, S.; Qiao, Y.; Zhang, Z.; Song, J.; Shi, Y.; Cai, J.; Watanabe, A. Recent Advances in Graphene-Based Humidity Sensors. *Nanomaterials* 2019, 9 (3). <https://doi.org/10.3390/nano9030422>.
- (200) LvovichWiley, A. J. V. F. *Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*; 2012.
- (201) Agmon, N. The Grotthuss Mechanism. *Chem Phys Lett* 1995, 244 (5–6), 456–462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J).
- (202) Xu, Y.; Cheng, C.; Du, S.; Yang, J.; Yu, B.; Luo, J.; Yin, W.; Li, E.; Dong, S.; Ye, P.; Duan, X. Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic,

- Schottky, and p-n Heterojunctions. *ACS Nano* 2016, *10* (5), 4895–4919. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01842>.
- (203) Nicholls, J.; Dimitrijev, S.; Tanner, P.; Han, J. Description and Verification of the Fundamental Current Mechanisms in Silicon Carbide Schottky Barrier Diodes. *Sci Rep* 2019, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40287-1>.
- (204) Quellmalz, A.; Smith, A. D.; Elgammal, K.; Fan, X.; Delin, A.; Östling, M.; Lemme, M.; Gylfason, K. B.; Niklaus, F. Influence of Humidity on Contact Resistance in Graphene Devices. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, *10* (48), 41738–41746. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10033>.
- (205) Palacios-Lidón, E.; Colchero, J.; Ortuno, M.; Colom, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Somoza, A. M. Nanoscale Charge Density and Dynamics in Graphene Oxide. *ACS Mater Lett* 2021, *3* (12), 1826–1831. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00550>.
- (206) Sánchez-Trujillo, D. J.; Osorio-Maldonado, L. V.; Prías-Barragán, J. J. Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Variable Hopping Range Mechanism on Graphene Oxide Films. *Sci Rep* 2023, *13* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31778-3>.
- (207) Yamazoe, N.; Shimanoe, K. Theory of Power Laws for Semiconductor Gas Sensors. *Sens Actuators B Chem* 2008, *128* (2), 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036>.
- (208) Du, W. Y. *Resistive, Capacitive, Inductive, and Magnetic Sensor Technologies*; 2014. <https://doi.org/10.1201/b17685>.
- (209) Fraden, J. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, 5 rd.; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19303-8>.
- (210) Dunn, P. F. *Fundamentals of Sensors for Engineering and Science*; CRC Press, 2011. <https://doi.org/10.1201/9781439895252>.
- (211) D'Amico, A.; Di Natale, C. A Contribution on Some Basic Definitions of Sensors Properties. *IEEE Sens J* 2001, *1* (3), 183–190. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2001.954831>.
- (212) Schroeder, V.; Savagatrup, S.; He, M.; Lin, S.; Swager, T. M. Carbon Nanotube Chemical Sensors. *Chem Rev* 2019, *119* (1), 599–663. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00340>.
- (213) Management, I. T. D. *Intrinsically Safe Humidity and Temperature Transmitter Series HMT370EX*. Computer. www.impact-test.co.uk.
- (214) Temp, C. *Installation Instructions for the HIH-4602-A*.
- (215) Rh, H. *Datasheet SHT85 Humidity and Temperature Sensor*. Sensirion. www.sensirion.com.
- (216) Lee, S. W.; Choi, B. Il; Kim, J. C.; Woo, S. B.; Kim, Y. G.; Kwon, S.; Yoo, J.; Seo, Y. S. Sorption/Desorption Hysteresis of Thin-Film Humidity Sensors Based on Graphene Oxide and Its Derivative. *Sens Actuators B Chem* 2016, *237*, 575–580. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.113>.
- (217) Peng, Y.; Zhao, Y.; Yuan, Y.; Meng, W.; Jiang, W.; Wang, X. High-Response Humidity Sensing with Graphene Oxide/Lignosulfonate and Laser-Induced Graphene for Respiratory Health. *RSC Adv* 2025, *15* (15), 11739–11748. <https://doi.org/10.1039/d5ra01765c>.
- (218) Wu, J.; Wu, Z.; Tao, K.; Liu, C.; Yang, B. R.; Xie, X.; Lu, X. Rapid-Response, Reversible and Flexible Humidity Sensing Platform Using a Hydrophobic and Porous Substrate. *J Mater Chem B* 2019, *7* (12), 2063–2073. <https://doi.org/10.1039/c8tb02963f>.

- (219) Cai, J.; Lv, C.; Aoyagi, E.; Ogawa, S.; Watanabe, A. Laser Direct Writing of a High-Performance All-Graphene Humidity Sensor Working in a Novel Sensing Mode for Portable Electronics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, **10** (28), 23987–23996. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07373>.
- (220) Lan, L.; Le, X.; Dong, H.; Xie, J.; Ying, Y.; Ping, J. One-Step and Large-Scale Fabrication of Flexible and Wearable Humidity Sensor Based on Laser-Induced Graphene for Real-Time Tracking of Plant Transpiration at Bio-Interface. *Biosens Bioelectron* 2020, **165** (May), 112360. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112360>.
- (221) Zhu, J.; Cao, Y.; Chen, H.; Fan, B.; Zou, X.; Cheng, J.; Zhang, C. Rapid-Response Humidity Sensors Based on Ultra-Thin Films Stacked with Single-Layer Graphene Oxide. *Results Chem* 2024, **7** (January), 101444. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101444>.
- (222) Chi, H.; Liu, Y. J.; Wang, F.; He, C. Highly Sensitive and Fast Response Colorimetric Humidity Sensors Based on Graphene Oxides Film. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015, **7** (36), 19882–19886. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06883>.
- (223) Zhang, Y.; Duan, Z.; Zou, H.; Ma, M. Drawn a Facile Sensor: A Fast Response Humidity Sensor Based on Pencil-Trace. *Sens Actuators B Chem* 2018, **261**, 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.176>.
- (224) Mohammedture, M.; Al Hashmi, S.; Lu, J. Y.; Gutierrez, M.; Esawi, A. M. K.; Al Teneiji, M. Numerical Study of a Capacitive Graphene Oxide Humidity Sensor with Etched Configuration. *ACS Omega* 2021, **6** (44), 29781–29787. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04242>.
- (225) Ghadiry, M.; Gholami, M.; Lai, C. K.; Ahmad, H.; Chong, W. Y. Ultra-Sensitive Humidity Sensor Based on Optical Properties of Graphene Oxide and Nano-Anatase TiO₂. *PLoS One* 2016, **11** (4), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153949>.
- (226) Wang, Z.; Xiao, Y.; Cui, X.; Cheng, P.; Wang, B.; Gao, Y.; Li, X.; Yang, T.; Zhang, T.; Lu, G. Humidity-Sensing Properties of Urchinlike CuO Nanostructures Modified by Reduced Graphene Oxide. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014, **6** (6), 3888–3895. <https://doi.org/10.1021/am404858z>.
- (227) Zhu, W.; Wang, M.; Zhang, Z.; Sun, J.; Zhan, J.; Guan, M.; Xu, Z.; Wang, S.; Li, X.; Jiang, L. Controllable Photoreduction of Graphene Oxide/Gold Composite Using a Shaped Femtosecond Laser for Multifunctional Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10511>.
- (228) Li, N.; Chen, X.; Chen, X.; Ding, X.; Zhao, X. Ultrahigh Humidity Sensitivity of Graphene Oxide Combined with Ag Nanoparticles. *RSC Adv* 2017, **7** (73), 45988–45996. <https://doi.org/10.1039/c7ra06959f>.
- (229) Tu, N. D. K.; Choi, J.; Park, C. R.; Kim, H. Remarkable Conversion between N- and p-Type Reduced Graphene Oxide on Varying the Thermal Annealing Temperature. *Chemistry of Materials* 2015, **27** (21), 7362–7369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02999>.
- (230) Jun-Gang, C.; Tong-Jiang, P.; Hong-Juan, S.; Ruo-Nan, H. Influence of Thermal Reduction Temperature on the Humidity Sensitivity of Graphene Oxide. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2015, **23** (5), 418–423. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.833915>.
- (231) Mirzaei, A.; Kwon, Y. J.; Wu, P.; Kim, S. S.; Kim, H. W. Converting the Conducting Behavior of Graphene Oxides from N-Type to p-Type via Electron-Beam Irradiation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, **10** (8), 7324–7333. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16458>.

- (232) Chen, M.; Wang, Y.; Wen, J.; Chen, H.; Ma, W.; Fan, F.; Huang, Y.; Zhao, Z. Annealing Temperature-Dependent Terahertz Thermal-Electrical Conversion Characteristics of Three-Dimensional Microporous Graphene. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20095>.
- (233) Zhou, Y.; Lin, X.; Huang, Y.; Guo, Y.; Gao, C.; Xie, G.; Jiang, Y. Impact of Further Thermal Reduction on Few-Layer Reduced Graphene Oxide Film and Its n-p Transition for Gas Sensing. *Sens Actuators B Chem* 2016, 235, 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.078>.
- (234) Nissanka, B.; Kotegoda, N.; Jayasundara, D. R. Probing Structural Variations of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Using Methylene Blue Adsorption Method. *J Mater Sci* 2020, 55 (5), 1996–2005. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04087-2>.
- (235) Faucett, A. C.; Flournoy, J. N.; Mehta, J. S.; Mativetsky, J. M. Evolution , Structure , and Electrical Performance of Voltage-Reduced Graphene Oxide. *FlatChem* 2017, 1, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2016.10.003>.
- (236) Mativetsky, M.; Liscio, A.; Treossi, E.; Orgiu, E.; Zanelli, A.; Samorì, P.; Palermo, V. Graphene Transistors via in Situ Voltage-Induced Reduction of Graphene-Oxide under Ambient Conditions. 2011, 14320–14326. <https://doi.org/10.1021/ja202371h>.
- (237) Teoh, H. F.; Tao, Y.; Tok, E. S.; Ho, G. W.; Sow, C. H. Electrical Current Mediated Interconversion between Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide. *Appl Phys Lett* 2011, 98 (17), 2009–2012. <https://doi.org/10.1063/1.3580762>.
- (238) Bi, H.; Yin, K.; Xie, X.; Ji, J.; Wan, S.; Sun, L.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. Ultrahigh Humidity Sensitivity of Graphene Oxide. *Sci Rep* 2013, 3 (5 V), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep02714>.
- (239) Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Shimizu, G. K. H. MOFs as Proton Conductors – Challenges and Opportunities. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (16), 5913–5932. <https://doi.org/10.1039/C4CS00093E>.
- (240) Zakertabrizi, M.; Hosseini, E.; Korayem, A. H.; Razmjou, A.; Fane, A. G.; Chen, V. Insight from Perfectly Selective and Ultrafast Proton Transport through Anhydrous Asymmetrical Graphene Oxide Membranes under Grotthuss Mechanism. *J Memb Sci* 2021, 618. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118735>.
- (241) Kreuer, K. D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials* 1996, 8 (3), 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
- (242) Kang, J. H.; Kim, T.; Choi, J.; Park, J.; Kim, Y. S.; Chang, M. S.; Jung, H.; Park, K. T.; Yang, S. J.; Park, C. R. Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (3), 756–764. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03700>.
- (243) Zarrin, H.; Higgins, D.; Jun, Y.; Chen, Z.; Fowler, M. Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Low Humidity and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 2011, 20774–20781.
- (244) Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-Ray-Based Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 17009–17019.
- (245) Zhang, J.; Liu, Q.; Ruan, Y.; Lin, S.; Wang, K.; Lu, H. Monolithic Crystalline Swelling of Graphite Oxide: A Bridge to Ultralarge Graphene Oxide with High Scalability. *Chemistry of Materials* 2018, 30 (6), 1888–1897. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04458>.

- (246) Yang, D.; Velamakanni, A.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice, C. A.; Ruoff, R. S. Chemical Analysis of Graphene Oxide Films after Heat and Chemical Treatments by X-Ray Photoelectron and Micro-Raman Spectroscopy. *2008*, *7*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>.
- (247) Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V. C.; Cha, K.; Hall, A. S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R. B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* *2010*, *4* (7), 3845–3852. <https://doi.org/10.1021/nn100511a>.
- (248) Chua, C. K.; Sofer, Z.; Pumera, M. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chemistry - A European Journal* *2012*, *18* (42). <https://doi.org/10.1002/chem.201202320>.
- (249) Sa, K.; Mahanandia, P. Conducting Reduced Graphene Oxide Film as Transparent Electrode. *Thin Solid Films* *2019*, *692*, 137594. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137594>.
- (250) Dimiev, A. M.; Alemany, L. B.; Tour, J. M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* *2013*, *7* (1), 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>.
- (251) He, J.; Fang, L. Controllable Synthesis of Reduced Graphene Oxide. *Current Applied Physics* *2016*, *16* (9), 1152–1158. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.06.011>.
- (252) Tene, T.; Jiménez-Gaona, Y.; Campoverde-Santos, D. K.; Cevallos, Y.; La Pietra, M.; Vacacela Gomez, C.; Scarcello, A.; Straface, S.; Caputi, L. S.; Bellucci, S. Tunable Optical and Semiconducting Properties of Eco-Friendly-Prepared Reduced Graphene Oxide. *Front Chem* *2023*, *11* (August), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1267199>.
- (253) Eda, G.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Kim, H.; Chhowalla, M. Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* *2009*, *113* (35), 15768–15771. <https://doi.org/10.1021/jp9051402>.
- (254) Lee, D. W.; Seo, J. W. Sp₂/Sp₃ Carbon Ratio in Graphite Oxide with Different Preparation Times. *Journal of Physical Chemistry C* *2011*, *115* (6), 2705–2708. <https://doi.org/10.1021/jp107906u>.
- (255) Jin, Y.; Zheng, Y.; Podkolzin, S. G.; Lee, W. Band Gap of Reduced Graphene Oxide Tuned by Controlling Functional Groups. *J Mater Chem C Mater* *2020*, *8* (14), 4885–4894. <https://doi.org/10.1039/c9tc07063j>.
- (256) Hunt, A.; Kurmaev, E. Z.; Moewes, A. Band Gap Engineering of Graphene Oxide by Chemical Modification. *Carbon N Y* *2014*, *75*, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>.
- (257) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H. A.; Chen, I. S.; Chen, C. W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Advanced Materials* *2010*. <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>.
- (258) Robertson, J. Diamond-like Amorphous Carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* *2002*, *37* (4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).
- (259) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* *2010*, *4* (8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.

- (260) Galande, C.; Mohite, A. D.; Naumov, A. V.; Gao, W.; Ci, L.; Ajayan, A.; Gao, H.; Srivastava, A.; Bruce Weisman, R.; Ajayan, P. M. Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide. *Sci Rep* 2011, *1*, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep00085>.
- (261) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, *115* (40), 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618>.
- (262) Wang, J.; Salihi, E. C.; Šiller, L. Green Reduction of Graphene Oxide Using Alanine. *Materials Science and Engineering C* 2017, *72*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>.
- (263) Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* 2014, *195*, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- (264) Kaniyoor, A.; Baby, T. T.; Arockiadoss, T.; Rajalakshmi, N.; Ramaprabhu, S. Wrinkled Graphenes: A Study on the Effects of Synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, *115* (36), 17660–17669. <https://doi.org/10.1021/jp204039k>.
- (265) Yan, H.; Tao, X.; Yang, Z.; Li, K.; Yang, H.; Li, A.; Cheng, R. Effects of the Oxidation Degree of Graphene Oxide on the Adsorption of Methylene Blue. *J Hazard Mater* 2014, *268*, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>.
- (266) Wang, L. F.; Ma, T. B.; Hu, Y. Z.; Wang, H. Atomic-Scale Friction in Graphene Oxide: An Interfacial Interaction Perspective from First-Principles Calculations. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2012, *86* (12), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125436>.
- (267) Smith, C. T. G. Graphene Oxide Material Interfaces in Electronics, Energy and Environmental Membranes. 2016, No. April.
- (268) Sahu, A. K.; Ketpang, K.; Shanmugam, S.; Kwon, O.; Lee, S.; Kim, H. Sulfonated Graphene-Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity. *Journal of Physical Chemistry C* 2016, *120* (29), 15855–15866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11674>.
- (269) Claramunt, S.; Varea, A.; López-Díaz, D.; Velázquez, M. M.; Cornet, A.; Cirera, A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 2015, *119* (18), 10123–10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.
- (270) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat Nanotechnol* 2008, *3* (5), 270–274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>.
- (271) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett* 2006, *97* (18), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- (272) Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Lett* 2007. <https://doi.org/10.1021/nl061702a>.
- (273) Shen, X.; Lin, X.; Yousefi, N.; Jia, J.; Kim, J. K. Wrinkling in Graphene Sheets and Graphene Oxide Papers. *Carbon N Y* 2014, *66*, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.046>.

- (274) Chang, D. W.; Baek, J. B. Charge Transport in Graphene Oxide, 2017, Vol. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.10.010>.
- (275) Zhang, D.; Tong, J.; Xia, B. Humidity-Sensing Properties of Chemically Reduced Graphene Oxide/Polymer Nanocomposite Film Sensor Based on Layer-by-Layer Nano Self-Assembly. *Sens Actuators B Chem* 2014, 197, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.078>.
- (276) Cui, S.; Pu, H.; Wells, S. A.; Wen, Z.; Mao, S.; Chang, J.; Hersam, M. C.; Chen, J. Ultrahigh Sensitivity and Layer-Dependent Sensing Performance of Phosphorene-Based Gas Sensors. *Nat Commun* 2015, 6, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms9632>.
- (277) De Luca, A.; Santra, S.; Ghosh, R.; Ali, S. Z.; Gardner, J. W.; Guha, P. K.; Udrea, F. Temperature-Modulated Graphene Oxide Resistive Humidity Sensor for Indoor Air Quality Monitoring. *Nanoscale* 2016, 8 (8), 4565–4572. <https://doi.org/10.1039/c5nr08598e>.
- (278) Guo, Y.; Wu, B.; Liu, H.; Ma, Y.; Yang, Y.; Zheng, J.; Yu, G.; Liu, Y. Electrical Assembly and Reduction of Graphene Oxide in a Single Solution Step for Use in Flexible Sensors. *Advanced Materials* 2011, 23 (40), 4626–4630. <https://doi.org/10.1002/adma.201103120>.
- (279) Ekiz, O. Ö.; Ürel, M.; Güner, H.; Mizrak, A. K.; Dâna, A. Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2011, 5 (4), 2475–2482. <https://doi.org/10.1021/nn1014215>.
- (280) Smith, A. D.; Elgammal, K.; Niklaus, F.; Delin, A.; Fischer, A. C.; Vaziri, S.; Forsberg, F.; Råsander, M.; Hugosson, H.; Bergqvist, L.; Schröder, S.; Kataria, S.; Östling, M.; Lemme, M. C. Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout. *Nanoscale* 2015, 7 (45), 19099–19109. <https://doi.org/10.1039/c5nr06038a>.
- (281) Rabchinskii, M. K.; Sysoev, V. V.; Varezhnikov, A. S.; Solomatin, M. A.; Struchkov, N. S.; Stolyarova, D. Y.; Ryzhkov, S. A.; Antonov, G. A.; Gabrelian, V. S.; Cherviakova, P. D.; Baidakova, M. V.; Krasnova, A. O.; Brzhezinskaya, M.; Pavlov, S. I.; Kirilenko, D. A.; Kislenko, V. A.; Pavlov, S. V.; Kislenko, S. A.; Brunkov, P. N. Toward On-Chip Multisensor Arrays for Selective Methanol and Ethanol Detection at Room Temperature: Capitalizing the Graphene Carbonylation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023, 15 (23), 28370–28386. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02833>.
- (282) Singh, C.; Nikhil, S.; Jana, A.; Mishra, A. K.; Paul, A. Proton Conduction through Oxygen Functionalized Few-Layer Graphene. *Chemical Communications* 2016, 52 (85), 12661–12664. <https://doi.org/10.1039/c6cc07231c>.
- (283) Park, E. U.; Choi, B. Il; Kim, J. C.; Woo, S. B.; Kim, Y. G.; Choi, Y.; Lee, S. W. Correlation between the Sensitivity and the Hysteresis of Humidity Sensors Based on Graphene Oxides. *Sens Actuators B Chem* 2018, 258, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.104>.
- (284) Zhang, D.; Chang, H.; Li, P.; Liu, R.; Xue, Q. Fabrication and Characterization of an Ultrasensitive Humidity Sensor Based on Metal Oxide/Graphene Hybrid Nanocomposite. *Sens Actuators B Chem* 2016, 225, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.024>.
- (285) Yu, X.; Li, X.; Ma, S.; Long, D.; Li, W.; Tang, K.; Yu, X.; Ding, X. Low Humidity Hysteresis and Fast Response Silicon Based Capacitive Humidity Sensor Based on SiO₂ Supported GO Film. *Sens Actuators B Chem* 2024, 421 (August), 136503. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136503>.

- (286) Park, S. Y.; Kim, Y. H.; Lee, S. Y.; Sohn, W.; Lee, J. E.; Kim, D. H.; Shim, Y. S.; Kwon, K. C.; Choi, K. S.; Yoo, H. J.; Suh, J. M.; Ko, M.; Lee, J. H.; Lee, M. J.; Kim, S. Y.; Lee, M. H.; Jang, H. W. Highly Selective and Sensitive Chemoresistive Humidity Sensors Based on RGO/MoS₂ van Der Waals Composites. *J Mater Chem A Mater* 2018, **6** (12), 5016–5024. <https://doi.org/10.1039/c7ta11375g>.
- (287) Pan, T.; Yu, Z.; Xue, H.; Zhang, T.; Gu, J.; Tang, C.; Huang, F. Paper-Based Humidity Sensor for Wearable Based on near-Field Electrohydrodynamic Direct Writing. *Sens Actuators B Chem* 2024, **412** (November 2023), 135826. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135826>.
- (288) Naik, G.; Krishnasamy, S. Room-Temperature Humidity Sensing Using Graphene Oxide Thin Films. *Graphene* 2016, **05** (01), 1–13. <https://doi.org/10.4236/graphene.2016.51001>.
- (289) Duan, Z.; Zhao, Q.; Wang, S.; Huang, Q.; Yuan, Z.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Tai, H. Halloysite Nanotubes: Natural, Environmental-Friendly and Low-Cost Nanomaterials for High-Performance Humidity Sensor. *Sens Actuators B Chem* 2020, **317** (February), 128204. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128204>.
- (290) Songkeaw, P.; Onlaor, K.; Thiwawong, T.; Tunhoo, B. Transparent and Flexible Humidity Sensor Based on Graphene Oxide Thin Films Prepared by Electrostatic Spray Deposition Technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2020, **31** (15), 12206–12215. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03766-0>.