

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

Camila Thomacelli Tavares

**Tratamento térmico a baixa temperatura em dispersões de Óxido de Grafeno: Uma
análise de suas propriedades ópticas e elétricas**

Juiz de Fora

2024

Camila Thomacelli Tavares

Tratamento térmico a baixa temperatura em dispersões de Óxido de Grafeno: Uma análise de suas propriedades ópticas e elétricas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Juiz de Fora

2024

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

Tavares, Camila Thomacelli.

Tratamento térmico a baixa temperatura em dispersões de Óxido de Grafeno: Uma análise de suas propriedades ópticas e elétricas / Camila Thomacelli Tavares. -- 2024.

67 f. : il.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Óxido de grafeno. 2. Tratamento térmico. 3. Propriedades optoeletrônicas. I. Quirino, Welber Gianini, orient. II. Título.

Camila Thomacelli Tavares

Tratamento Térmico a Baixa Temperatura em Dispersões de Óxido de Grafeno: Uma Análise De Suas Propriedades Ópticas e Elétricas

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

Aprovada em 23 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Neri Alves

Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Cristiano Legnani

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 22/07/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Legnani, Professor(a)**, em 23/08/2024, às 15:40, 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 **Welber Gianini Quirino, Membro**, em 23/08/2024, às 15:40, 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 **Neri Alves, Usuário Externo**, em 23/08/2024, às 15:47, 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-Uffj (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1876351** e o código CRC **6863DE76**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Alessandro e Rosânia, e ao meu irmão, Vitor, por todo apoio e incentivo que recebi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à Deus e à minha família pelo apoio incondicional que recebi. Em especial agradeço aos meus pais, Alessandro e Rosânia, e ao meu irmão, Vitor, que sempre estiveram presentes em minha vida. Eu amo vocês.

Agradeço ao meu orientador, professor Welber, pela orientação. Agradeço também por toda a paciência que você teve comigo ao longo dos anos de iniciação científica e de mestrado. Sou grata por todos os ensinamentos que recebi e por toda motivação e confiança.

Agradeço a todos os integrantes do grupo Nano e aos professores: Indhira, Benjamin e Cristiano por toda dedicação ao grupo de pesquisa e pelos ensinamentos que recebi.

Aos meus amigos de laboratório: Anne, Giovanni, Nayton, Marina, Iuri e Matheus, muito obrigada. A amizade de vocês tornou os desafios da pós-graduação mais suportáveis. Agradeço por toda a ajuda, pelo apoio, pelas conversas, e principalmente, pela amizade que recebi de cada um de vocês.

Agradeço a todos os meus colegas de pós-graduação e a todos os professores do Departamento de Física. Agradeço também as amigas que a física me deu: Karen, Douglas e Alessandro, que estavam presentes durante a minha graduação, mas mesmo distante eu sigo com carinho e admiração por vocês.

Aos meus amigos do Departamento de Química, principalmente ao Paulo, Hudson, Flávia, Gabi, Linus, Rafael e Thais. Sou extremamente grata por toda ajuda que recebi.

Agradeço às minhas amigas Bruna, Mariana e Maria Eduarda que foram o meu ombro amigo e sempre me incentivaram. O meu coração está com vocês.

Agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora pela formação profissional e crescimento pessoal. Agradeço, principalmente, as agências de fomento que financiaram a realização desse trabalho.

"Pode-se encontrar a felicidade mesmo nas horas mais sombrias. Se a pessoa se lembrar de acender a luz."

(Alvo Dumbledore, Harry Potter e o Prisioneiro de Azkaban, 2004).

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados os impactos do tratamento térmico em baixa temperatura nas propriedades ópticas e elétricas para as dispersões de óxido de grafeno (GO) com estruturas diferentes. Para isso, foi sintetizado e caracterizado dois tipos de óxido de grafeno, um rico em grupos carbonila (CGO) e o outro rico em grupos hidroxilas (HGO). Após sintetizados, os materiais foram dispersos em água deionizada e submetidos a um tratamento térmico a 80°C durante sete dias. Após o tratamento térmico, foi possível observar mudanças significativas nas propriedades optoeletrônicas dos materiais em análise. Com o tempo, o tratamento térmico promoveu a difusão dos grupos oxigenados pela rede do GO formando aglomerados de carbono sp^3 e conseqüentemente a formação de maiores regiões de carbono sp^2 . Esse fenômeno é previamente reportado na literatura, porém ainda é pouco explorado. Os resultados da espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e da espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) demonstram que os dois tipos de óxido de grafeno sintetizados neste trabalho possuem, de fato, estruturas químicas diferentes. Além disso, as amostras que ficaram submetidas à temperatura foram analisadas utilizando as técnicas de UV-Vis, Raman, Corrente-Tensão, impedância e o bandagap óptico das amostras foi determinado com o auxílio do método de Tauc. Todos os resultados obtidos indicam que o tratamento térmico foi eficiente para promover a difusão dos grupos oxigenados em todas as amostras analisadas e demonstram que a estrutura do GO impacta diretamente nesse fenômeno.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Tratamento térmico; Propriedades optoeletrônicas.

ABSTRACT

In this work, the impact of low-temperature thermal treatment on the optical and electrical properties of graphene oxide (GO) dispersions with different structures was studied. Two types of graphene oxide were synthesized and characterized: one rich in carbonyl groups (CGO) and another rich in hydroxyl groups (HGO). After synthesis, the materials were dispersed in deionized water and subjected to thermal treatment at 80°C for seven days. Significant changes in the optoelectronic properties of the materials were observed, associated with the diffusion process of the oxygenated groups through the GO plane. Over time, the thermal treatment promoted the diffusion of these groups, forming clusters of sp^3 carbon and consequently larger regions of sp^2 carbon. This phenomenon is previously reported in the literature, but it is still underexplored. Results from Raman spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopy, and ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy confirm that the two types of graphene oxide synthesized in this work have distinct chemical structures. Additionally, the temperature-treated samples were analyzed using UV-Vis, Raman, current-voltage, and impedance techniques, with the optical bandgap determined using the Tauc method. All results indicate that the thermal treatment efficiently promoted the diffusion of oxygenated groups in all analyzed samples and demonstrate that the GO structure directly impacts this phenomenon.

Keywords: Graphene oxide; Thermal treatment; Optoelectronic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura do grafeno representada à esquerda e estrutura do grafite representada à direita da imagem. | 13 |
| Figura 2 - Estrutura do óxido de grafeno para o modelo de uma componente contendo os grupos funcionais oxigenados distribuídos de forma aleatória pelo plano do material. Representação baseada no baseada no modelo de Lerf-Klinowski. | 14 |
| Figura 3 - Estrutura do óxido de grafeno para o modelo de duas componentes, com a presença dos detritos de oxidação adsorvidos no plano do material. | 16 |
| Figura 4 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado fundamental..... | 17 |
| Figura 5 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp..... | 18 |
| Figura 6 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp ² | 18 |
| Figura 7 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp ³ | 19 |
| Figura 8 - Esquema sobre a difusão dos grupos oxigenados pela estrutura do óxido de grafeno ocasionados pelo tratamento térmico em temperatura baixa. | 20 |
| Figura 9 - Em (a) H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , NaNO ₃ e grafite em flocos; em (b) reagentes em banho de gelo antes da adição de KMnO ₄ ; (c) dispersão resultante após 24 h de oxidação e (d) dispersão após 120 h marcando o fim da primeira etapa de oxidação..... | 23 |
| Figura 10 - Em (a) Fim da primeira etapa de oxidação e a transferência da dispersão, em (b) dispersão diluída com a solução de H ₂ SO ₄ a 80 °C, em (c) dispersão depois de 3 horas de reação e em (d) pasta de CGO. | 24 |
| Figura 11 - Imagens da síntese de GO rica em hidroxila. Em (a) início da reação oxidativa em banho de água gelada, (b) reação submetida a 40 °C, (c) após adição de água, (d) fim do processo oxidativo com inserção do H ₂ O ₂ , (e) etapa de purificação usando centrifugação e (f) a pasta GO rica em hidroxila purificada antes de sua secagem. | 26 |
| Figura 12- Ilustração dos frascos vedados contendo as dispersões de óxido de grafeno na estufa com temperatura de 80°C. | 28 |
| Figura 13 - Glovebox em (a), interdigitado em (b), dispositivos feitos com as amostras de CGO em (c) e HGO em (d). Foi fabricado dispositivos para as dispersões sem tratamento térmico e com 1 e 7 dias de estufa..... | 29 |
| Figura 14 - Técnica de deposição por gota em cima de um substrato denominada de drop casting..... | 29 |
| Figura 15 - Diagrama de Jablonski ilustrando as transições entre os níveis de energia com representação do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 - Representação dos tipos de vibrações moleculares. Em (I) está representando as vibrações que ocorrem no plano e em (II) as vibrações fora do plano. Os símbolos de • e x indicam movimento saindo da página e entrando página respectivamente..... | 32 |
| Figura 17- Transições eletrônicas na região ultravioleta-visível para materiais de carbono com hibridização do tipo sp^2 | 33 |
| Figura 18 - Gráfico de Nyquist e representação do circuito equivalente composto por uma resistência R em paralelo com um capacitor C..... | 35 |
| Figura 19 - Gráfico de Nyquist e representação do circuito equivalente composto por uma resistência R1 em série e uma resistência R2 em paralelo com um capacitor C..... | 35 |
| Figura 20 - Espectro Raman para as amostras de grafite em pó e em flocos. O espectro foi obtido utilizando um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 0.2 mW e está normalizado pelo máximo de intensidade da banda G. | 37 |
| Figura 21 - Espectro Raman das amostras de CGO e HGO depositadas sobre silício. O espectro foi obtido utilizando um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 0.2 mW e está normalizado pelo máximo de intensidade da banda G. | 39 |
| Figura 22 - Espectros FTIR da amostra sólida do CGO e HGO que apresentam diversas bandas de absorção ao longo de toda a região espectral..... | 40 |
| Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis da água. A água foi utilizada como solvente em todas as análises dessa técnica de caracterização realizadas nesse trabalho. | 42 |
| Figura 24 - Espectros de absorção UV-VIS das dispersões aquosas do CGO, HGO representados pelas curvas amarela e verde, respectivamente. | 42 |
| Figura 25 – Em (a) é mostrado a dispersão do CGO sem tratamento térmico a esquerda e a direita a amostra com 7 dias de estufa. Em (b) é apresentado a dispersão do HGO sem tratamento térmico a esquerda e a direita a amostra com 7 dias de estufa. Todas as dispersões estão na concentração de 0,1 mg/mL..... | 43 |
| Figura 26 - Espectros de absorção no UV-VIS, normalizados pelo máximo da banda em 230 nm, das dispersões do CGO em (a) e do HGO em (b) submetidas ao tratamento térmico em 80°C ao longo de 7 dias..... | 45 |
| Figura 27 - Espectro UV-Vis para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b) realizadas em dias consecutivos sem a influência do tratamento térmico..... | 47 |
| Figura 28 - Gráfico de Tauc usado para determinar o band gap óptico das dispersões do CGO em (a) e HGO em (b). Para realizar o cálculo do band gap foram consideradas transições indiretas devido ao caráter não cristalino dos GOs. | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 29 - Curva que demonstra a razão entre as intensidades das bandas D e G, representada no eixo y, em relação a da distância média entre os defeitos, representada no eixo x. Com a delimitação das regiões de baixa (I) e alta (II) intensidade de defeitos..... | 51 |
| Figura 30 - Espectro Raman médio das amostras de óxido de grafeno rico em grupos carbonila sem temperatura e para 1 e 7 dias de tratamento térmico. O espectro foi obtido utilizando a linha de laser 633 nm e as dispersões foram depositadas sobre o silício para a realização das medidas. | 51 |
| Figura 31 - Espectro Raman médio das amostras de óxido de grafeno rico em grupos hidroxila sem temperatura e para 1 e 7 dias de tratamento térmico. O espectro foi obtido utilizando a linha de laser 633 nm e as dispersões foram depositadas sobre o silício para a realização das medidas. | 52 |
| Figura 32 - Ambiente de medida com umidade fixa em 59% devido ao uso de solução saturada de NaBr. Dentro do recipiente há um sensor de umidade comercial para auxiliar no controle das possíveis variações. | 53 |
| Figura 33 - Gráfico de Corrente x Tensão para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b). O processo de medição foi realizado em um ambiente com umidade fixa de 59%. | 54 |
| Figura 34 - Grafico de Nyquist para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b), com e sem o tratamento térmico a 80°C por vários dias. | 56 |
| Figura 35 - Ampliação da curva de impedância referente as amostras de CGO e HGO..... | 57 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Listagem dos reagentes utilizados na síntese do CGO. Todos os materiais utilizados possuem grau de pureza analítica. | 22 |
| Tabela 2 - Listagem dos reagentes utilizados na síntese do HGO. Todos os materiais utilizados possuem grau de pureza analítica. | 25 |
| Tabela 3 - Valores de corrente para os dispositivos fabricados com as amostras de CGO e HGO com e sem tratamento térmico. | 54 |
| Tabela 4 - Valores de resistência dos óxidos de grafeno e de capacitância obtidos através do software EC-Lab. | 57 |

SUMÁRIO

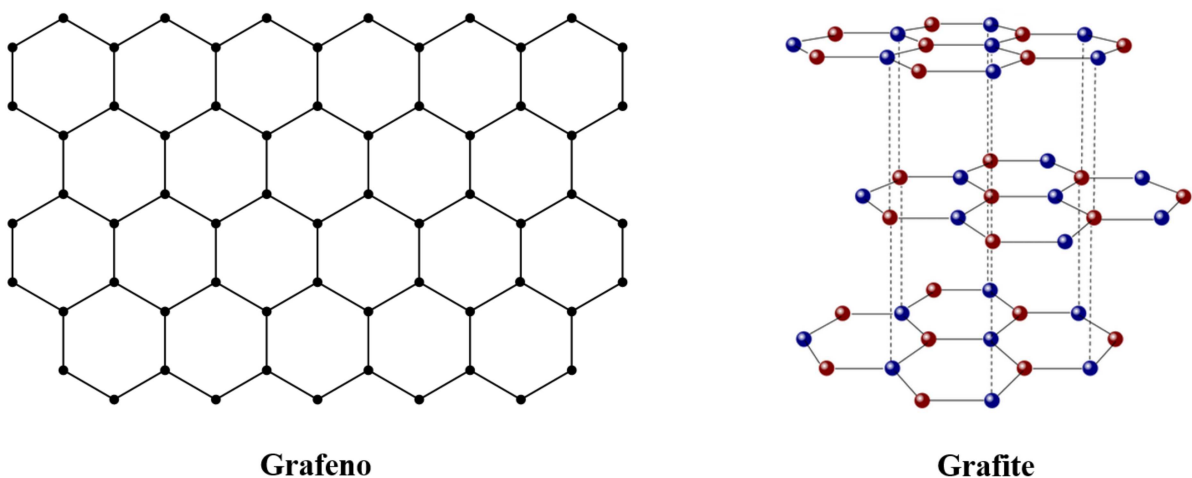
| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1. NANOMATERIAIS DE CARBONO | 13 |
| 1.2. HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO..... | 16 |
| 2. OBJETIVO | 20 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 22 |
| 3.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO RICO EM GRUPOS CARBONILA (CGO)..... | 22 |
| 3.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO RICO EM GRUPOS HIDROXILA (HGO) | 24 |
| 3.3. TRATAMENTO TÉRMICO | 27 |
| 3.4. FABRICAÇÃO DO ELETRODO INTERDIGITADO..... | 28 |
| 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 30 |
| 4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN | 30 |
| 4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO | 31 |
| 4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL | 32 |
| 4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA..... | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 37 |
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE GRAFENO SINTETIZADOS..... | 37 |
| 5.1.1. Espectroscopia Raman | 37 |
| 5.1.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho | 39 |
| 5.1.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível..... | 41 |
| 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO | 43 |
| 5.2.1. Espectroscopia De Absorção No Ultravioleta-Visível | 44 |
| 5.2.2. Cálculo do Band Gap Óptico..... | 47 |
| 5.2.3. Espectroscopia Raman | 50 |
| 5.2.4. Medidas de Corrente-Tensão | 53 |
| 5.2.5. Espectroscopia de Impedância | 55 |
| 6. CONCLUSÕES | 59 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. NANOMATERIAIS DE CARBONO

Os nanomateriais a base de carbono são tema de foco dentro das pesquisas científicas, pois possuem grande potencial para serem utilizados na fabricação de novas tecnologias.¹⁻³ Essa temática tornou-se crescente a partir do isolamento do grafeno⁴ que ocorreu em 2004 e deste então ele e suas variações, como óxido de grafeno (GO – do inglês *graphene oxide*) e óxido de grafeno reduzido (rGO – do inglês *reduced graphene oxide*), são temas de diversas pesquisas. O grafeno é um material bidimensional composto por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 organizados em estrutura hexagonal. Esse material possui excelentes propriedades como elevada condutividade elétrica (2×10^4 S/cm), alta transmitância óptica na região do visível ($\sim 97\%$), grande área superficial (~ 2600 m² /g), elevada mobilidade de carga (2×10^5 cm²/Vs) e flexibilidade.⁵⁻⁸ O grafeno pode ser obtido a partir do grafite através do processo de esfoliação mecânica, pois este é composto por diversas camadas de grafeno organizadas em uma estrutura no qual os átomos de carbono de cada camada estão posicionados de maneira alternada em relação à camada adjacente. Essa configuração é conhecida como empilhamento do tipo Bernal e as folhas de grafeno são interligadas por forças de Van der Waals.⁸ A Figura 1 ilustra a estrutura do grafeno e do grafite.

Figura 1 - Estrutura do grafeno representada à esquerda e estrutura do grafite representada à direita da imagem.

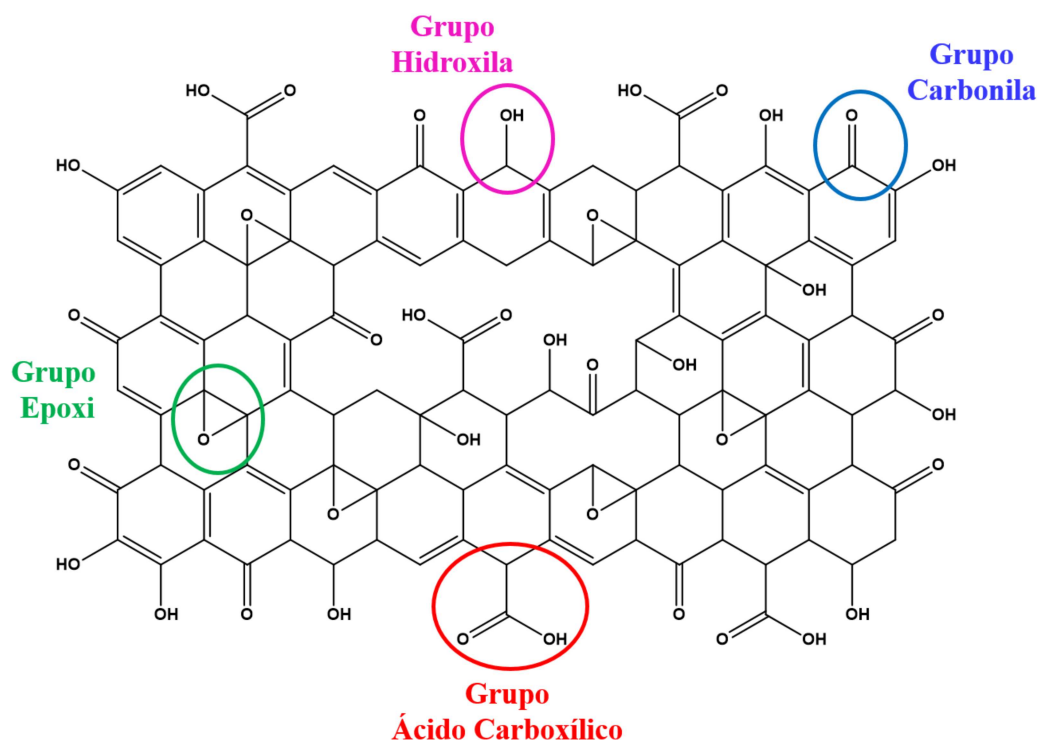


Fonte: Imagem retirada e adaptada de Alisultanov et al.⁹

O grafite também é utilizado, como material precursor, no processo de sintetização do GO, o qual é obtido ao submeter o grafite a um meio ácido. Dessa forma, o meio reacional promove sua oxidação e esfoliação química. Em virtude disso, a estrutura do óxido de grafeno é composta por átomos de carbono que possuem hibridização sp^2 e sp^3 , além de conter diferentes grupos funcionais oxigenados distribuídos aleatoriamente pela rede. Na Figura 2 está representado a estrutura para o óxido de grafeno conhecido como modelo de uma componente, que é baseado no modelo proposto por Lerf-Klinowski em 1998.⁵ Nesta estrutura, há grupos oxigenados, como hidroxilas (OH), carbonilas (C=O), epóxi (C-O-C) e ácidos carboxílicos (HO-C=O), que estão covalentemente ligados ao plano do material. Além disso, há buracos e vacâncias resultantes da liberação de dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) durante o processo oxidativo do grafite.

Figura 2 - Estrutura do óxido de grafeno para o modelo de uma componente contendo os grupos funcionais oxigenados distribuídos de forma aleatória pelo plano do material.

Representação baseada no baseada no modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

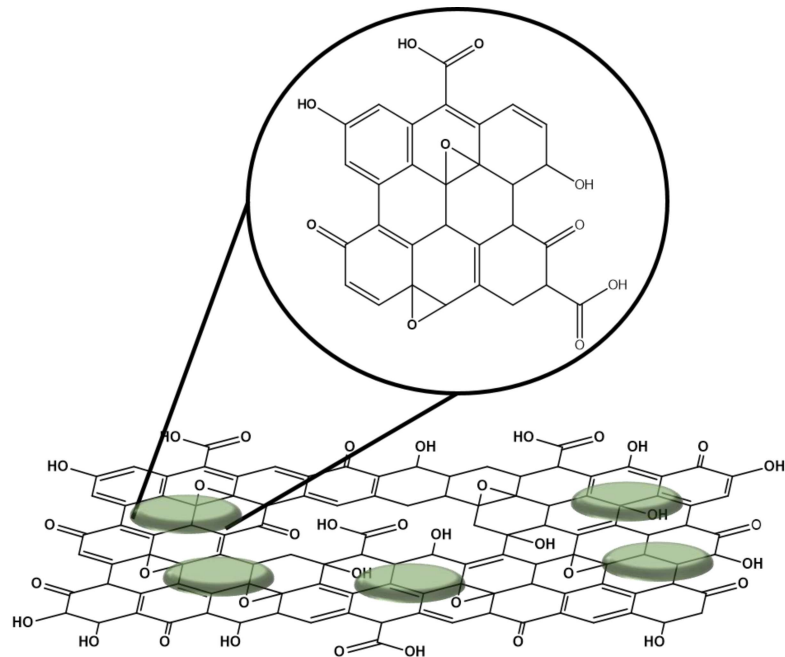
Os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura conferem ao GO propriedades hidrofílicas, o que é fundamental para a sua utilização em larga escala, especialmente no setor industrial. Devido a essa característica, ele pode ser disperso em solventes que não prejudiquem

a natureza, como água e álcool.¹⁰ No entanto, em virtude do processo oxidativo, a rede grafitica se quebra e o GO perde a característica de ser condutor elétrico, conforme é o grafeno e torna-se um material isolante. Para melhorar a condutividade, é necessário submetê-lo a um processo de redução química¹¹ ou térmica¹², durante o qual ocorre a remoção de grande quantidade dos grupos oxigenados e dessa forma a estrutura do material é reconstruída de forma parcial. O processo de redução química é realizado com o auxílio de fortes redutores, como hidrato de hidrazina ou ácido ascórbico, enquanto a redução térmica acontece para temperaturas a partir de 120°C.¹² Entretanto, com a retirada dos radicais oxigenados, o óxido de grafeno reduzido é classificado como hidrofóbico.

Dentro desse contexto, existem várias aplicações em diversas áreas para os GOs e rGOs. Algumas dessas aplicações são em tecidos^{13,14}, para promover uma proteção antimicrobiana, em cimentos^{15,16} com o objetivo de melhorar as suas propriedades mecânicas e dentro do âmbito da eletrônica orgânica podem ser empregados em sensores de umidade, sensores de CO₂, baterias e em diodos orgânicos emissores de luz (OLED - do inglês Organic Light-Emitting Diodes).^{17,18,19,20} Cabe ressaltar que para as aplicações em sensores é de suma importância a utilização do óxido de grafeno, pois são os grupos funcionais que interagem com a umidade do ar ou com o gás do ambiente e dessa forma realizam o sensoriamento. Portanto, em virtude desse tipo de aplicação torna-se relevante aprofundar os estudos sobre o GO com o objetivo de melhorar os conhecimentos sobre o material. Além disso, a compreensão mais detalhada de sua estrutura química permite obter aplicações, em sensores por exemplo, cada vez mais eficientes.

Existem diversos protocolos químicos para a síntese do óxido de grafeno, com variações nas proporções e nos reagentes utilizados. Essas variações permitem que o GO sintetizado possua diferentes estequiometrias e dessa forma é possível ter meios reacionais que favoreçam a formação de um determinado grupo funcional. Devido ao avanço das pesquisas sobre o óxido de grafeno outro modelo estrutural foi proposto em 2011 por Rourke *et al.*²¹. Este modelo é conhecido como modelo de duas componentes e mostra a presença de detritos de oxidação (OD – do inglês *oxidative debris*) na estrutura do GO. Os ODs são pequenos fragmentos nanométricos altamente oxidados formados durante o processo oxidativo.²² Esses fragmentos estão adsorvidos na rede do GO realizando interações mais fracas como ponte de hidrogênio e π - π *stacking*.^{22,23} A Figura 3 ilustra esse modelo.

Figura 3 - Estrutura do óxido de grafeno para o modelo de duas componentes, com a presença dos detritos de oxidação adsorvidos no plano do material.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

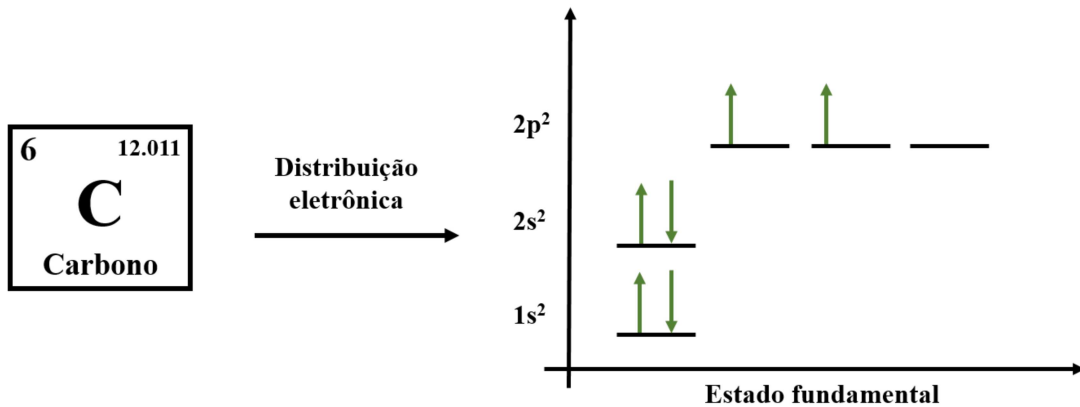
Da mesma maneira que a estrutura do GO é dependente do meio reacional a estrutura dos detritos de oxidação e a quantidade formada também são influenciadas pelo protocolo de síntese. Uma maior quantidade de ODs se formam em meios reacionais mais agressivos, pois nessa situação ocorre mais clivagem C-C. Esse modelo é denominado de modelo de duas componentes pois, afirma que o óxido de grafeno é composto por duas partes. Quando o GO é submetido a um processo de refluxo com uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) e, posteriormente, passa por centrifugação, ele se decompõe em duas partes: detritos de oxidação e uma solução denominada de lavagem básica (*Base-Washing* – do inglês). Desde da descoberta dos detritos de oxidação na estrutura do GO as pesquisas em torno dessa temática cresceram exponencialmente. Os trabalhos publicados afirmam que os ODs influenciam nas propriedades do GO, por possuírem uma quantidade significativa de oxigênio, e por isso não podem ser negligenciados.^{22,23}

1.2. HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

O óxido de grafeno é um nanomaterial composto por carbono com hibridação sp^2 e sp^3 . Devido a isso, é de extrema importância entender o fenômeno da hibridização e quais são as possíveis configurações que o carbono pode assumir. O carbono, em seu estado fundamental,

possui 6 elétrons e ao fazer a distribuição eletrônica, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, obtém-se a seguinte configuração: $1s^2, 2s^2$ e $2p^2$, a Figura 4 ilustra essa configuração.

Figura 4 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado fundamental.

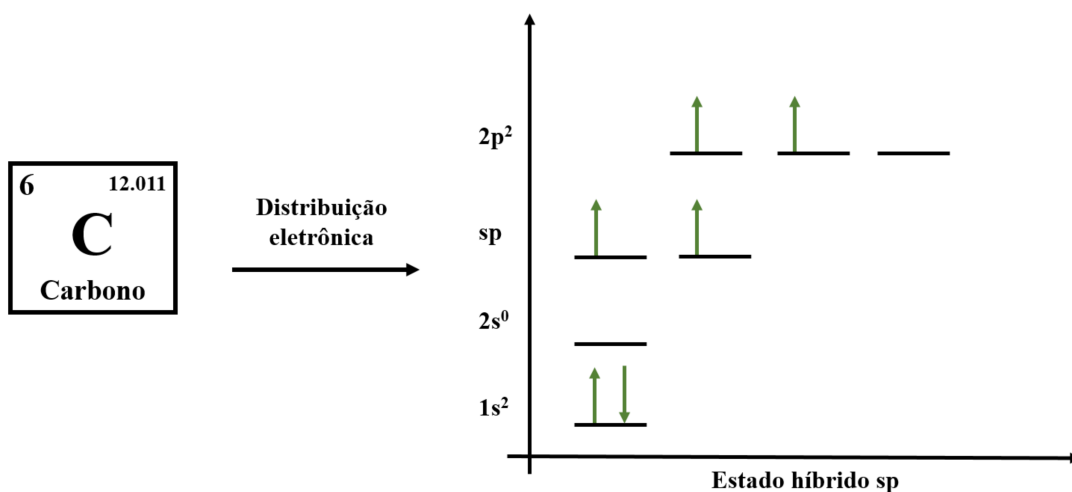


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Mediante a essa configuração temos que os elétrons do orbital $1s^2$ são estáveis ao núcleo e nesse caso o carbono faz apenas 2 ligações, pois tem apenas dois elétrons desemparelhados no orbital $2p^2$. O fenômeno da hibridização do carbono pode ser definido como a fusão entre os orbitais atômicos s e p (p_x, p_y, p_z), resultando na formação de novos orbitais denominados de orbitais híbridos. Dessa forma, obtém três tipos de hibridização para o carbono: sp , sp^2 e sp^3 . Além disso, dentro dessas configurações o carbono pode fazer ligações do tipo σ ou do tipo π . As ligações simples são definidas como ligações σ . Na situação em que há ligações duplas, o carbono terá uma ligação σ e uma ligação π , enquanto para as ligações triplas, há uma ligação σ e duas ligações π .

O carbono com hibridização do tipo sp faz duas ligações σ e duas π e possui geometria linear. Isso ocorre devido a fusão de um orbital $2s$ e do orbital vazio $2p$. As ligações σ estão associadas ao orbital hibridizado e as ligações π estão relacionadas com os dois orbitais p. A Figura 5 ilustra a distribuição eletrônica nesse caso.

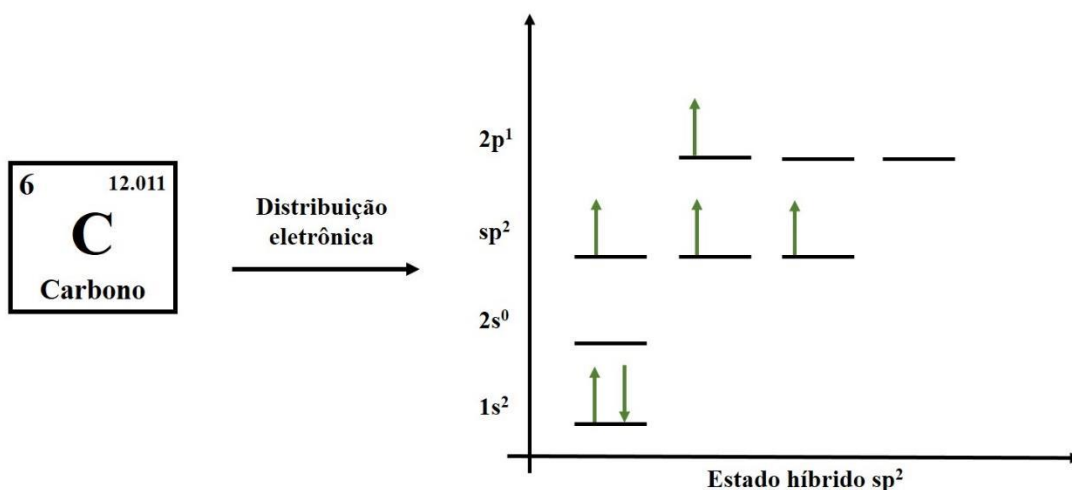
Figura 5 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

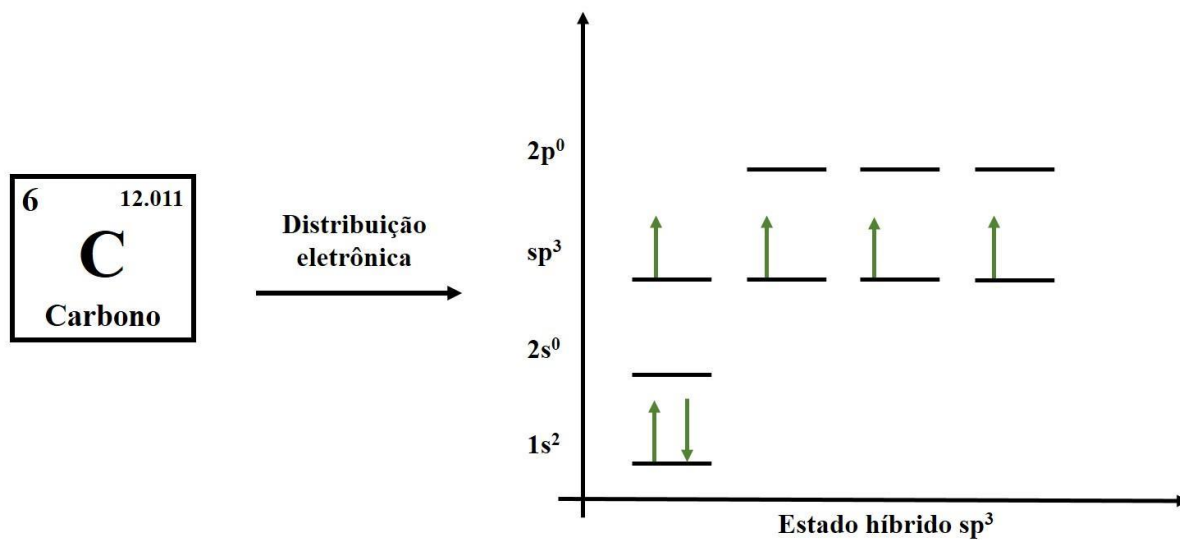
Para o estado híbrido sp^2 ocorre a fusão entre o orbital $2s$, um orbital $2p$ desemparelhado e um orbital $2p$ vazio. Dessa forma o orbital sp^2 fará três ligações σ e o orbital $2p$ vazio fará uma ligação π e sua geometria é trigonal planar. A Figura 6 representa a distribuição eletrônica do carbono para essa hibridização.

Figura 6 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp^2 .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A última configuração possível é a hibridização do tipo sp^3 , nessa situação ocorre a fusão entre um orbital $2s$ e três orbitais $2p$. Desse modo, o orbital sp^3 fará quatro ligações simples (ligações σ) e terá geometria tetraédrica. A Figura 7 ilustra a situação.

Figura 7 - Distribuição eletrônica para o carbono em seu estado híbrido sp^3 .

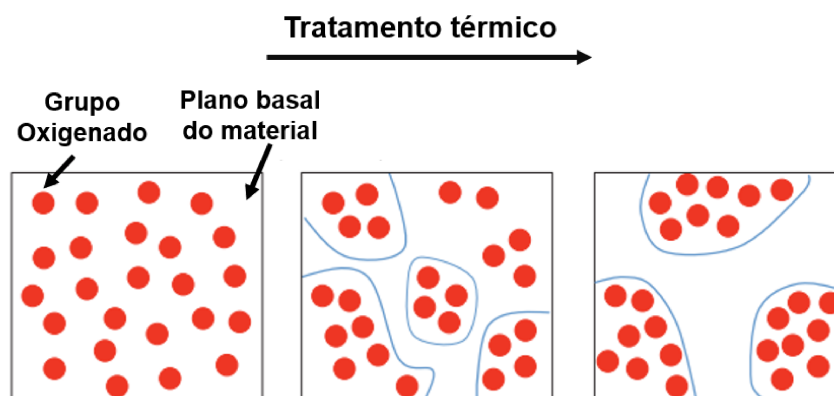
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

2. OBJETIVO

Mediante a temática apresentada na introdução, a produção de óxido de grafeno com intuito de realizar aplicações dentro do setor industrial é de grande relevância. Para isso, é de extrema importância compreender o desafio de melhorar as propriedades do GO sem remover os grupos funcionais. Dessa forma, o material ainda pode ser disperso em água e permite aplicações no qual as presenças dos grupos funcionais oxigenados são essenciais. Um exemplo disso é a fabricação de sensor de umidade, pois esses grupos auxiliam processo do sensoriamento.

Dentro desse cenário, Kumar *et al.*²⁴ demonstram que é possível melhorar algumas propriedades do óxido de grafeno ao submeter suas dispersões a um tratamento térmico a 80°C durante vários dias. Neste estudo, os autores realizam processos experimentais e cálculos teóricos para demonstrar que a temperatura de 80°C é suficiente para promover a difusão dos grupos oxigenados pela rede do material. Esse fenômeno provoca a formação de regiões altamente oxidadas (regiões de carbono sp^3) e como consequência há a um aumento do tamanho das regiões de carbono sp^2 sem que a quantidade de oxigênio diminua. Além disso, o trabalho atribui, por meio de cálculo teórico, ao grupo hidroxila com sendo o grupo funcional com mais facilidade de se difundir pelo plano do GO. A Figura 8 ilustra o efeito da temperatura na formação das ilhas de carbono sp^3 .

Figura 8 - Esquema sobre a difusão dos grupos oxigenados pela estrutura do óxido de grafeno ocasionados pelo tratamento térmico em temperatura baixa.



Fonte: Figura retirada e adaptada de Kumar *et al.*²⁴.

Entretanto, o trabalho de Kumar *et al.*²⁴ não realiza uma análise experimental aprofundada sobre a influência da estrutura do GO nesse fenômeno. Os estudos experimentais

realizados são feitos apenas para um único tipo de óxido de grafeno, sem mencionar a presença dos detritos de oxidação e de outras particularidades da estrutura do material. Em decorrência desse fator, o atual trabalho tem como objetivo estudar a influência da difusão dos grupos oxigenados nas propriedades ópticas e eletrônicas de GOs com diferentes estruturas químicas. Mediante a isso, neste trabalho foi sintetizado e caracterizado dois tipos de óxido de grafeno, um deles rico em grupos carbonilas e o outro rico em grupos hidroxilas. Na sequência, os materiais foram dispersados e submetidos ao tratamento térmico, em 80°C, por sete dias. Por fim, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para analisar o material, com o intuito de compreender a relação entre a difusão dos grupos funcionais com a estrutura química de cada tipo de óxido de grafeno.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO RICO EM GRUPOS CARBONILA (CGO)

O CGO possui um protocolo de síntese que baseia-se em modificações do método de Hummers²⁵ e foi executada de acordo com as etapas propostas por Lima, *et al.*²⁶. Esse protocolo químico possui duas etapas de oxidação, sendo a segunda a responsável pela produção de grandes quantidades do grupo carbonila na estrutura do GO.²⁶ Além disso, essas duas etapas promovem a síntese de um material com elevado nível de oxidação e esfoliação.²⁶ Neste protocolo químico é utilizado fortes agentes oxidantes, conforme listados na Tabela 1, aos quais são responsáveis por fazer a oxidação e a esfoliação do grafite em flocos ao longo de toda síntese.

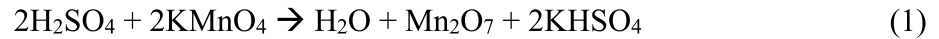
Tabela 1 - Listagem dos reagentes utilizados na síntese do CGO. Todos os materiais utilizados possuem grau de pureza analítica.

| Reagentes | Quantidades |
|---|-------------|
| Grafite em flocos (Sigma Aldrich) | 5 g |
| Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) | 375 mL |
| Permanganato de Potássio (KMnO ₄) | 22,5 g |
| Nitrato de Sódio (NaNO ₃) | 3,75 g |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | 15 mL |

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Dentro de um béquer foram adicionados o ácido sulfúrico, o grafite em flocos e o nitrato de sódio. Além disso, esse béquer foi colocado em banho de gelo e submetido a agitação mecânica. Em seguida, com uma temperatura próxima de 5°C, o permanganato de potássio foi dividido em 4 porções e cada uma delas foram adicionadas de forma intervalada; cada porção foi inserida no béquer com um intervalo de 15 min, ou seja, todo o KMnO₄ foi adicionado dentro de 1 hora. Essa dispersão foi mantida em agitação constante e em baixa temperatura por 2 horas. Nessa etapa ocorre a formação do heptóxido de dimanganês (Mn₂O₇) que é um forte agente oxidante, instável e é o responsável por deixar a dispersão com cor verde escuro. Além disso, ele promove a oxidação do grafite de modo que ocasiona a clivagem C-C nas bordas do material e possibilita a formação de grupos carbonilas. O Mn₂O₇ é formado devido a

reação entre o H_2SO_4 e o KMnO_4 , a reação química está representada em (1). Nessa reação também é formado um sal ácido, o bissulfato de potássio (KHSO_4). Esse sal é considerado uma impureza e é removido no processo de purificação.



Posteriormente, a dispersão foi retirada do banho de gelo e colocada para agitar vigorosamente na temperatura ambiente por 120 horas. Ao fim desse tempo, a dispersão adquiriu a cor marrom escuro. A alteração na coloração durante esse processo demonstra que o heptóxido de dimanganês foi consumido. As imagens referentes a essa etapa estão ilustradas na Figura 9.

Figura 9 - Em (a) H_2SO_4 , KMnO_4 , NaNO_3 e grafite em flocos; em (b) reagentes em banho de gelo antes da adição de KMnO_4 ; (c) dispersão resultante após 24 h de oxidação e (d) dispersão após 120 h marcando o fim da primeira etapa de oxidação.



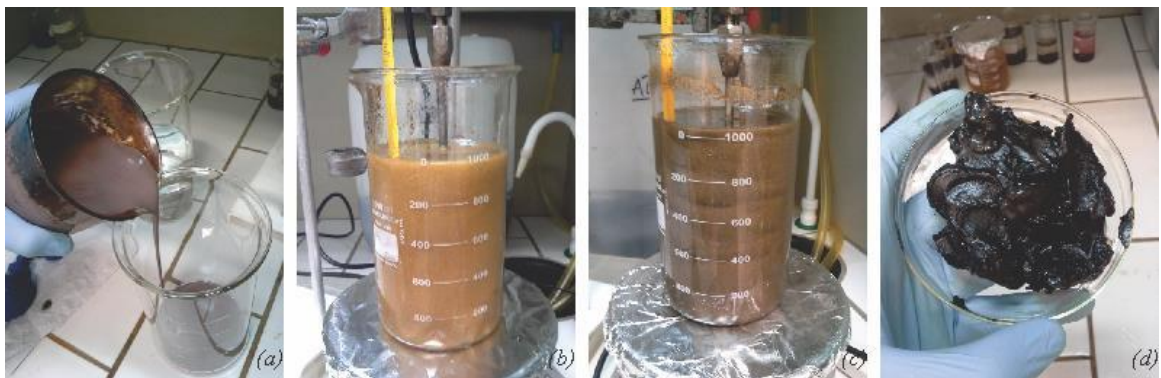
Fonte: Imagens retiradas de Lima, A. H.²⁷ (2017).

Logo após, a dispersão foi transferida para um novo béquer, com capacidade de 1 L, e colocada para aquecer. Uma solução de H_2SO_4 a 5% em peso, com volume de 700 mL, foi adicionada ao béquer ao longo de 1 hora, esse processo caracteriza o início da segunda etapa de oxidação. No decorrer dessa hora a dispersão atingiu 80 °C nos primeiros 30 minutos e passou a ter uma coloração amarela brilhante. Já nos últimos 30 minutos, a temperatura foi elevada para 98 °C e a coloração tornou-se escura. Na Figura 10 nos itens (a), (b) e (c) está representado os processos descritos. Ao final desse tempo, toda a dispersão foi mantida em aquecimento (98 °C) e sob agitação mecânica durante mais 2 horas. Por fim, a temperatura foi reduzida até atingir 60 °C e 15 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na concentração de 30%

em peso foram adicionados no intuito de concluir o processo oxidativo. Após esse procedimento, a agitação mecânica foi desligada e o material formado ficou em repouso por cerca de 12 horas para que em seguida fosse iniciada a etapa de purificação.

Após o período de repouso, o óxido de grafeno formado foi submetido a centrifugação a 5000 rpm por 20 minutos. Em seguida, a pasta de óxido de grafeno foi purificada. Esse processo tem o objetivo de remover as impurezas inorgânicas formadas durante a etapa de síntese. A pasta do CGO foi dispersada em uma solução aquosa de 2 L contendo por H_2SO_4 a 5% em peso e H_2O_2 a 0,5% em peso e ficou agitando por cerca de 10 minutos. Após esse tempo, a dispersão foi para o ultrassom de ponta (140 W) por 15 minutos. Em seguida, toda a dispersão foi centrifugada e esse mesmo processo foi repetido por mais duas vezes. Após a execução desses procedimentos, a purificação prossegue com a pasta do CGO sendo submetida a três lavagens utilizando uma solução aquosa de HCl a 3% em peso. Entretanto, entre cada uma dessas lavagem o material foi mantido em repouso dentro da solução por cerca de 12 horas. Além disso, como etapa final da purificação, a pasta resultante do procedimento anterior foi submetida a aproximadamente 10 lavagens com água deionizada para deixar o pH do CGO próximo de neutro. Quando o pH desejado foi atingido, a pasta de óxido de grafeno foi posta para secar em uma dessecadora com sílica gel.

Figura 10 - Em (a) Fim da primeira etapa de oxidação e a transferência da dispersão, em (b) dispersão diluída com a solução de H_2SO_4 a 80 °C, em (c) dispersão depois de 3 horas de reação e em (d) pasta de CGO.



Fonte: Imagens retiradas de Lima, A. H.²⁷ (2017).

3.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO RICO EM GRUPOS HIDROXILA (HGO)

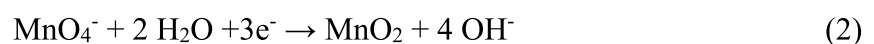
A síntese do HGO também foi feita com base em modificações do método de Hummeres²⁵, porém essa possui apenas uma etapa de oxidação e os processos seguidos estão em concordância com o trabalho de Ji Chen et al.²⁸. Na Tabela 2 estão listados os reagentes utilizados durante a síntese.

Tabela 2 - Listagem dos reagentes utilizados na síntese do HGO. Todos os materiais utilizados possuem grau de pureza analítica.

| Reagentes | Quantidades |
|---|-------------|
| Grafite em pó (Synth) | 1,0 g |
| Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) | 46 mL |
| Permanganato de Potássio (KMnO ₄) | 3,0 g |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | 5,0 mL |

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

O trabalho de referência²⁸ demonstra que a adição de água deionizada no decorrer do processo de oxidação do grafite favorece a formação de grupos hidroxila. Dessa forma, o protocolo químico começa com adição gradativa de 12 mL de água deionizada ao ácido sulfúrico (98% em peso). Essa mistura foi feita em banho de gelo e com agitação constante e após a temperatura ficar abaixo de 10 °C o grafite em pó foi adicionado. O KMnO₄ foi dividido em três partes, sendo que a primeira foi adicionada à mistura imediatamente. As outras duas partes foram adicionadas com intervalos de 10 minutos entre cada uma. Logo, foram necessários 30 minutos para adicionar todo o material. Nesse processo a mistura não adquiriu a coloração verde, isso ocorre devido a adição de água deionizada; uma vez que não favorece a formação do heptóxido de dimanganês.²⁹ É importante salientar que a água foi adicionada antes do KMnO₄, portanto, nesta fase da oxidação o agente oxidante é o MnO₄⁻. O meio reacional de qualquer síntese de óxido de grafeno envolve diversas reações químicas simultâneas ao longo de todo processo. Nesse contexto, a equação (2) demonstra que MnO₄⁻ ao interagir com a água forma o dióxido de manganês (MnO₂) e íons hidroxila.

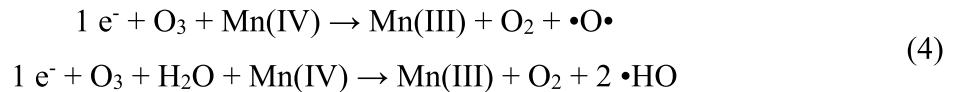


Além desses oxidantes, há a presença do ozônio (O₃) no processo de oxidação e esfoliação química do grafite, um trabalho publicado anteriormente pelo grupo demonstra que

no protocolo químico do HGO o principal agente oxidante é o O_3 .²⁹ A equação (3) descreve a formação do ozônio devido a decomposição do manganês no estado de oxidação +7 (Mn(VII)) com a água.

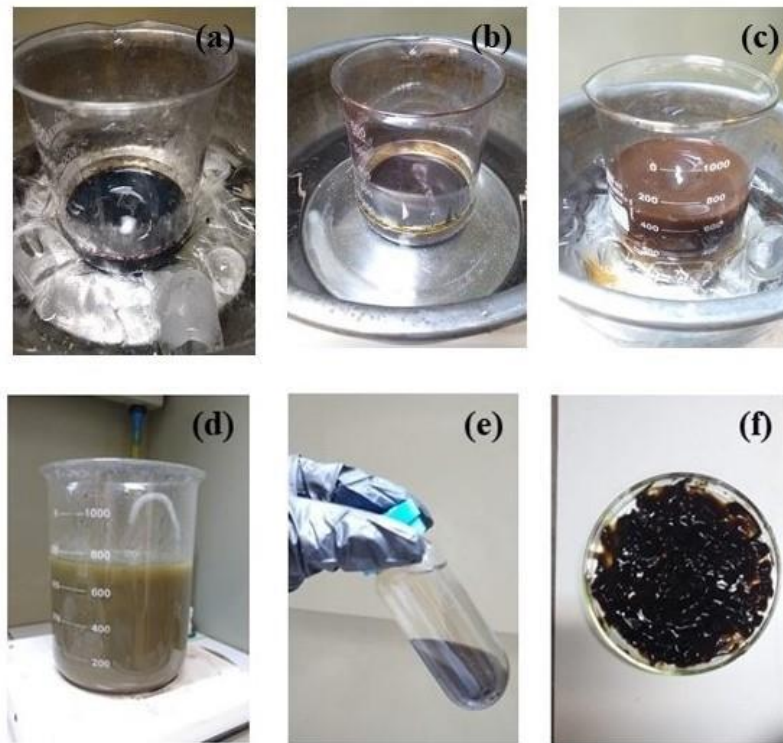


De forma simultânea, o ozônio será decomposto pelo manganês no estado de oxidação +4 (Mn(IV)) resultando em oxigênio atômico ($\bullet O \bullet$), e também reagirá com a água levando a formação e radicais hidroxilas. A equação (4) descreve esse processo.



Após a inserção do permanganato de potássio a dispersão foi transferida para um banho em água quente e ficou mantida em agitação por 2 horas a 40 °C. Decorrido esse tempo, 300 mL de água deionizada gelada, na temperatura de 10°C, foram adicionados a dispersão dentro de 20 minutos. Durante essa adição, a dispersão se manteve em banho de gelo para ajustar a temperatura próxima dos 10 °C. Em seguida, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% em peso no intuito de finalizar o processo oxidativo. A dispersão resultante foi deixada em repouso por 12 horas permitindo que o material decante. O sobrenadante foi removido e a pasta resultante foi submetida a etapa de purificação por meio de três lavagens com uma solução de água deionizada e ácido clorídrico (37% em peso) na proporção de 9:1. Após essas etapas, o material foi lavado com água deionizada com auxílio da centrífuga até o pH atingisse valores próximos da neutralidade. Por fim, com o pH próximo de 7 a pasta de óxido de grafeno foi posta para secar em uma dessecadora a vácuo. As imagens da Figura 11 ilustra os processos de síntese.

Figura 11 - Imagens da síntese de GO rica em hidroxila. Em (a) início da reação oxidativa em banho de água gelada, (b) reação submetida a 40 °C, (c) após adição de água, (d) fim do processo oxidativo com inserção do H_2O_2 , (e) etapa de purificação usando centrifugação e (f) a pasta GO rica em hidroxila purificada antes de sua secagem.

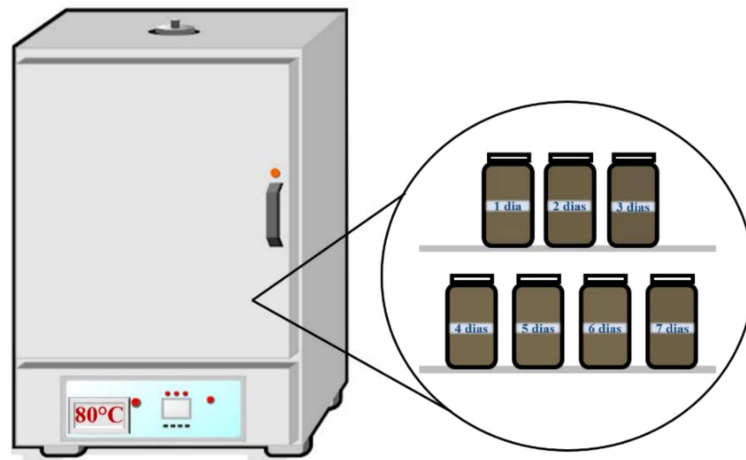


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.3. TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras sólidas de CGO e HGO foram dispersadas na concentração de 1 mg/mL com o auxílio de um ultrassom de ponta na potência de 140 W durante 45 minutos. Depois de prontas, as dispersões foram colocadas em 7 frascos dentro da estufa a 80°C ao longo de 7 dias. Os recipientes foram vedados com fita de teflon e pesados individualmente antes de serem colocados na estufa. Após a remoção, as amostras foram pesadas novamente, antes de serem caracterizadas, a fim de verificar que não ocorreu evaporação durante o processo térmico. A análise de cada amostra foi feita dia a dia, de modo que a cada 24 horas um frasco de cada amostra era removido da estufa. A Figura 12 ilustra essa etapa do trabalho.

Figura 12- Ilustração dos frascos vedados contendo as dispersões de óxido de grafeno na estufa com temperatura de 80°C.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

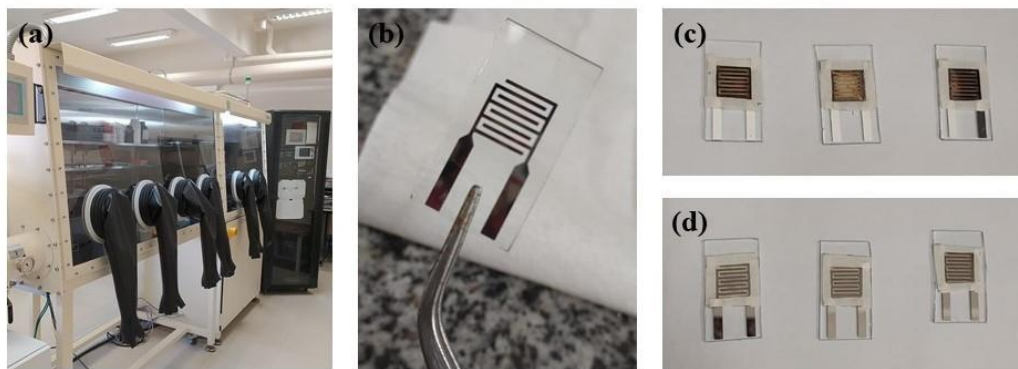
3.4. FABRICAÇÃO DO ELETRODO INTERDIGITADO

Na área da eletrônica orgânica, a técnica de evaporação térmica resistiva é amplamente utilizada na fabricação de eletrodos. Nesse trabalho, essa metodologia foi empregada com o objetivo de produzir contatos de alumínio para serem utilizados como eletrodos e auxiliar nas medidas elétricas. Como substratos foram utilizadas lâminas de vidro no tamanho de 12,5 mm x 25 mm, as quais foram submetidas a um processo de limpeza rigoroso envolvendo dois procedimentos. O primeiro consistiu em uma lavagem das lâminas de vidro com uma mistura de água deionizada e detergente extran alcalino e levadas para ultrassom de banho por 30 min a 60°C, após esse tempo as lâminas foram enxaguadas com água deionizada. O segundo procedimento foi feito logo em seguida, as lâminas foram imersas em uma solução de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ na proporção de 1:3) e deixadas em contato por mais 30 min. Após esse processo as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e armazenadas dentro de frascos com álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

A deposição do alumínio é realizada dentro de uma câmara de vácuo localizada na Glovebox, onde é possível ter um ambiente controlado, conforme mostrado na Figura 13 (a). Para realizar a deposição, os substratos de vidro são colocados no porta amostras, com uma máscara posicionada por cima. A máscara é necessária para delimitar a área onde o alumínio será depositado. Com tudo montado, o porta amostras é colocado na câmara de deposição e submetido a vácuo, reduzindo a pressão da câmara para aproximadamente 10^{-6} mBar. A

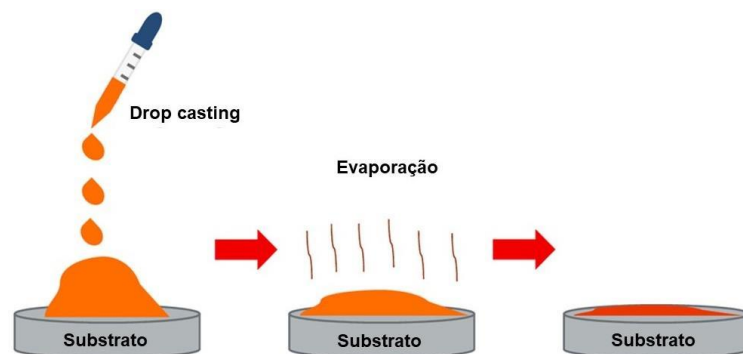
deposição ocorre nessa pressão, sendo que o cadinho contendo o alumínio é conectado a uma fonte de tensão e é aquecido por efeito Joule. Assim, o alumínio evapora e forma filmes finos sobre os substratos de vidro, respeitando as delimitações da máscara. A Figura 13 (b) mostra o interdigitado pronto. As amostras de óxido de grafeno produzidas nesse trabalho foram depositadas no interdigitado na concentração de 1 mg/mL e no volume de 50 μ L. Essa deposição foi feita em uma região delimitada e utilizando o método drop casting, a Figura 14 ilustra técnica. Após esse o processo, os dispositivos foram deixados para secar em uma estufa a vácuo por 2 horas a 60°C. Decorrido esse tempo, as amostras foram retiradas da estufa e levadas para um recipiente com umidade controlada para dar início a caracterização elétrica.

Figura 13 - Glovebox em (a), interdigitado em (b), dispositivos feitos com as amostras de CGO em (c) e HGO em (d). Foi fabricado dispositivos para as dispersões sem tratamento térmico e com 1 e 7 dias de estufa.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 14 - Técnica de deposição por gota em cima de um substrato denominada de drop casting.



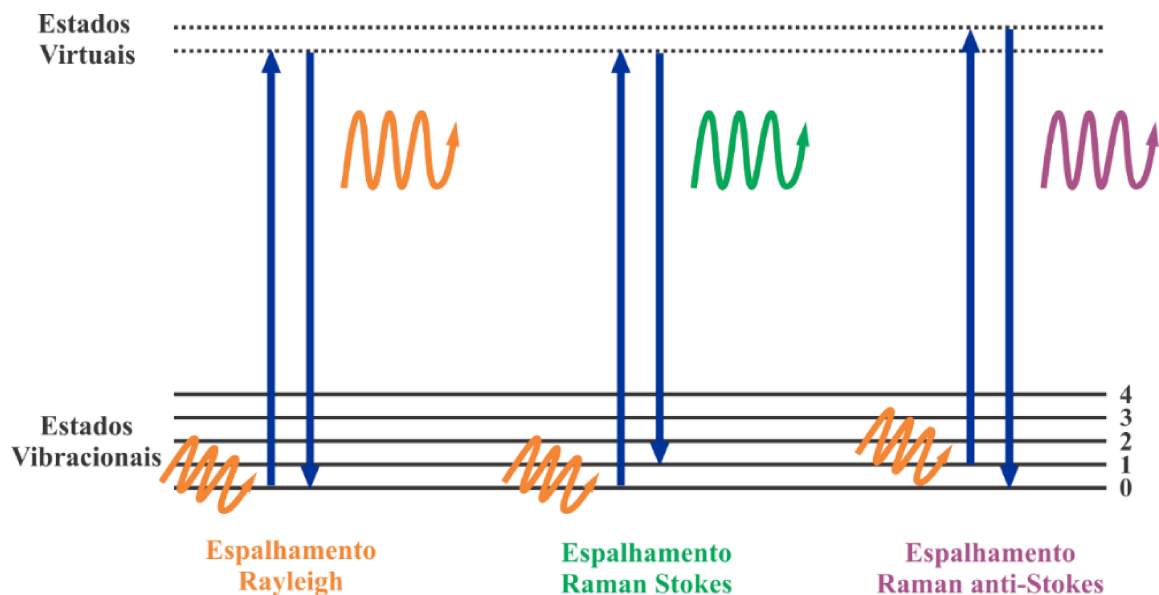
Fonte: Imagem retirada e adaptada de Bormashenko *et al.*³⁰.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada para estudar as propriedades químicas e físicas dos materiais. Essa técnica está relacionada com a interação de um laser monocromático com a matéria, o que ocasiona a mudança da polarizabilidade molecular.³¹ A radiação ao atingir a amostra sofre espalhamento elástico e inelástico. O fenômeno mais intenso e provável de acontecer é o espalhamento elástico, denominado de espalhamento Rayleigh.³¹ Isso ocorre quando o fóton incidente induz a excitação da molécula para um estado virtual de energia e o relaxamento acontece para o mesmo estado energético inicial. Esse processo faz com que o fóton emitido tenha a energia igual ao fóton incidido. A Figura 15 ilustra o processo.

Figura 15 - Diagrama de Jablonski ilustrando as transições entre os níveis de energia com representação do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Figura retirada de Lima, A. H.²⁷ (2017).

A técnica Raman está relacionada com o fenômeno de probabilidade mais baixa de ocorrência, espalhamento inelástico, e é denominado de espalhamento Stokes e anti-Stokes.³¹ Nessa situação, o fóton incidido e o fóton emitido não possuem a mesma energia, e essa diferença de energia é denominada de deslocamento Raman. No espalhamento Stokes o fóton emitido possui uma energia menor em relação ao fóton incidente. Já o espalhamento anti-Stokes

é caracterizado pela situação em que as moléculas que foram atingidas pelo fóton incidente não estavam em seu estado fundamental, e devido a isso, o fóton emitido possui uma energia maior.

Materiais a base de carbono, como o óxido de grafeno, possuem um sinal Raman intenso. Isso ocorre porque eles apresentam elétrons deslocalizados, o que os tornam polarizáveis. Ou seja, esses materiais formam um momento de dipolo induzido ao serem expostos ao campo elétrico gerado pelo laser.

Essa técnica foi usada neste trabalho com o espectrômetro Raman dispersivo Senterra da Bruker. As amostras sintetizadas e tratadas termicamente foram analisadas utilizando um laser He-Ne com comprimento de onda de 633 nm.

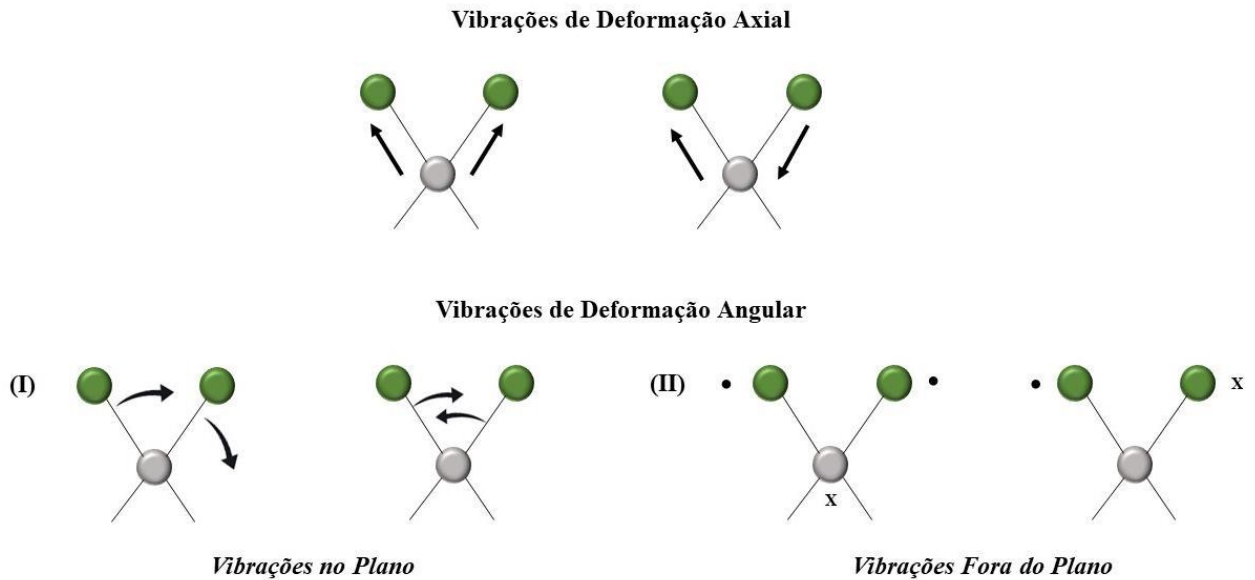
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho é muito utilizada para obter informações estruturais de um determinado material. A radiação infravermelha (IR) não possui energia suficiente para promover transições eletrônicas, essa técnica está relacionada com transições vibracionais.³¹ As ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas que correspondem a níveis vibracionais das moléculas. Dessa forma, a radiação somente será absorvida quando estiver em ressonância com a frequência vibracional da molécula, originando o espectro de absorção no infravermelho. Além disso, cabe ressaltar que alguns compostos não absorvem no IR, pois para uma molécula absorver essa radiação é necessário que ela tenha variação no seu momento de dipolo, moléculas lineares por exemplo KBr não absorve no IR.

Para determinar o modo de vibração molecular é necessário considerar a posição relativa dos átomos. Na situação em que a vibração altera o comprimento da ligação é chamado de deformação axial (estiramento). Por outro lado, se a vibração modifica o ângulo da ligação denomina-se deformação angular (flexão). A Figura 16 demonstra esses tipos de vibrações.

Os dois tipos de óxido de grafeno sintetizados neste trabalho foram analisados pela espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) usando um espectrômetro Bruker ATR modelo Alpha. Além disso, os espectros foram coletados na faixa do infravermelho médio, de 400 a 4000 cm^{-1} .

Figura 16 - Representação dos tipos de vibrações moleculares. Em (I) está representando as vibrações que ocorrem no plano e em (II) as vibrações fora do plano. Os símbolos de • e x indicam movimento saindo da página e entrando página respectivamente.



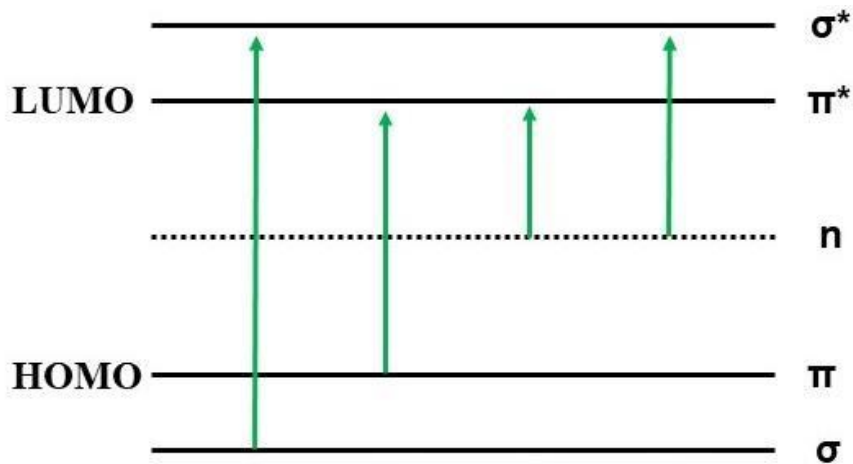
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) é fundamentada na capacidade que um material tem de absorver a luz nessa faixa do espectro. Sendo que, a luz é proveniente de uma lâmpada com comprimento de onda variando de 190 a 800 nm.³¹ Essa região do espectro eletromagnético fornece energia para ocasionar transições eletrônicas no material. Tais transições são ocasionadas pela absorção de um fóton com energia suficiente para deslocar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Para sistemas orgânicos a transição do elétron acontece do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital) para orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

O espectro do UV-Vis apresentam bandas de absorção que relacionam os seguintes tipos de orbitais: σ , σ^* , π , π^* e n . Esses orbitais poderão ser envolvidos em quatro tipos de transições eletrônicas, são elas: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$. Além disso, para materiais de carbono com hibridização do tipo sp^2 os níveis de HOMO e de LUMO são relacionados com os orbitais π e π^* respectivamente. A Figura 17 ilustra os quatro tipos de transições citados para esses materiais.

Figura 17- Transições eletrônicas na região ultravioleta-visível para materiais de carbono com hibridização do tipo sp^2 .



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Essa técnica de espectroscopia é muito utilizada para analisar amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido através do aumento da intensidade de absorção e deslocamento das bandas características.^{24,29} A intensidade e banda no espectro de absorção do UV-Vis está relacionada a capacidade que a amostra tem de absorver certos comprimentos de onda.

Este trabalho fez uso dessa técnica para analisar as dispersões dos GOs sintetizados e das alíquotas que ficaram em tratamento térmico. O equipamento utilizado durante essas caracterizações foi o Espectrofotômetro Ocean Optics Fiber USB 2000 + XR1-ES, NIR 256-2.1 configurado no modo de absorção e faixa espectral de 200 a 1000 nm.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é amplamente utilizada para realizar análises elétricas de dispositivos.³²⁻³⁴ Essa técnica é baseada na aplicação de uma tensão alternada fazendo uma varredura em frequências dessa tensão com o intuito de medir a corrente elétrica. Nessa situação, tanto como a tensão como a corrente possuem um caráter senoidal e apresentam uma diferença de fase. A tensão aplicada proporciona o surgimento de vários processos que são responsáveis por gerar essa corrente, por exemplo, transporte de elétrons entre os condutores.^{34,35} O acontecimento desses fatores ocasiona um efeito resistivo e essa resistência geral denomina-se impedância. A equação (5) descreve o sinal de tensão aplicado no dispositivo:

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (5)$$

nessa equação E_0 representa a amplitude do sinal e ω a frequência angular. Da mesma maneira, a corrente gerada como resposta pode ser escrita como:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

em (6) I_0 caracteriza a amplitude e φ a diferença de fase entre o sinal de partida e o sinal de resposta. Considerando a impedância (Z) como a resistência geral é possível fazer um análogo com a lei de Ohm, obtendo a equação (7).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (7)$$

A equação acima pode ser escrita utilizando as relações de Euler com objetivo de relacionar as funções trigonométricas com as funções exponenciais complexas. Ao realizar esse processo encontra-se a relação (8), sendo que j é o número imaginário: $j = \sqrt{-1}$.

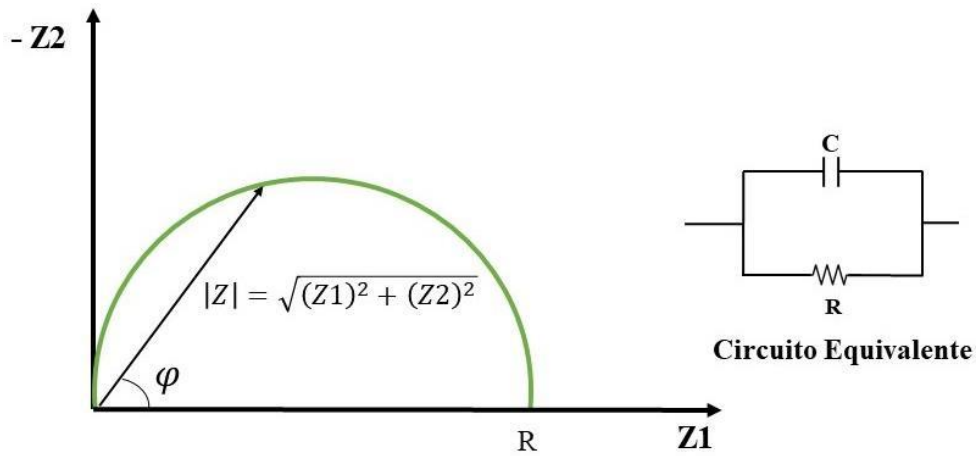
$$Z = Z_0(\cos \varphi + j \text{sen} \varphi) \quad (8)$$

Pela equação (8) percebe-se que a impedância pode ser definida com uma componente real (denominada de Z_1) e uma componente imaginária (denominada de Z_2). Dessa forma:

$$Z = Z_1 + jZ_2 \quad (9)$$

Dessa forma, pode-se representar Z_1 e Z_2 graficamente, com o eixo y definido pela parte imaginária negativa e o eixo x pela parte real, e é denominado de gráfico de Nyquist. Fisicamente, o eixo x está associado aos efeitos resistivos e o eixo y aos efeitos capacitivos e indutivos do sistema.³⁶ Mediante a isso, pode-se avaliar a impedância com auxílio de circuitos elétricos equivalentes que contém elementos como resistências, indutores e capacitores.^{34,37} A Figura 18 mostra o gráfico de Nyquist e seu circuito equivalente, contendo um resistor R em paralelo com um capacitor C .

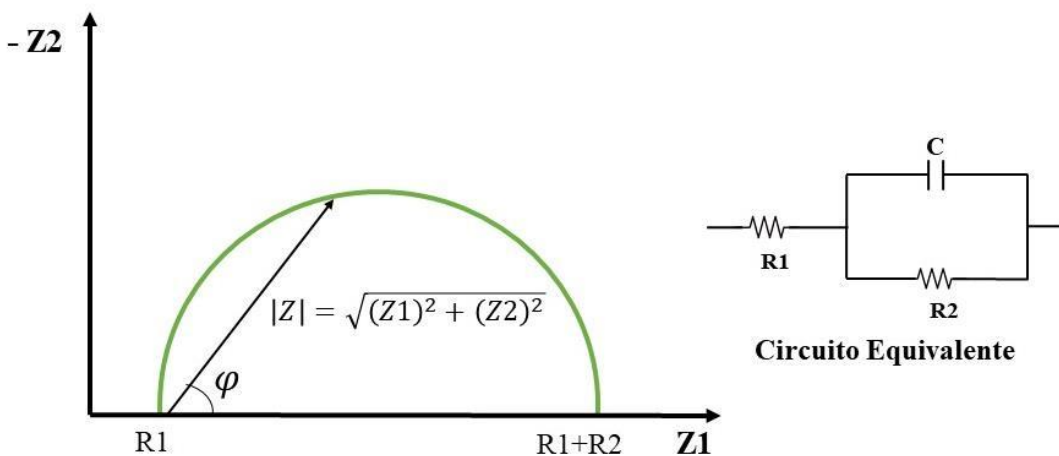
Figura 18 - Gráfico de Nyquist e representação do circuito equivalente composto por uma resistência R em paralelo com um capacitor C.



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Na imagem acima o semicírculo toca a origem, porém em algumas circunstâncias o semicírculo pode estar deslocado para maiores valores do eixo x e dessa forma não passará pelo zero. Quando essa situação ocorre e necessário considerar uma nova configuração de circuito equivalente contendo duas resistências, uma das quais é a resistência de contato R_1 e a resistência R_2 está em paralelo com a o capacitor C; a Figura 19 ilustra essa configuração.

Figura 19 - Gráfico de Nyquist e representação do circuito equivalente composto por uma resistência R_1 em série e uma resistência R_2 em paralelo com um capacitor C.



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Para ambas as situações pode-se descrever a impedância conforme está representado pela equação (10). Nessa equação observa-se que quando ω tende ao infinito os dois termos da

equação (parte real e parte imaginária) tentem a zero. Entretanto, nas situações em que ω tende a zero, a impedância torna-se igual à resistência R2. Cabe ressaltar que se não houver resistência de contato, o valor de R1 na equação (10) será nulo e R2 representará a resistência que está em paralelo com o capacitor.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + (R_2\omega C)^2} - \frac{\omega C R_2^2}{1 + (R_2\omega C)^2}j \quad (10)$$

O atual trabalho empregou essa técnica para caracterizar as dispersões que foram submetidas ao tratamento térmico. A análise foi realizada com o auxílio do potenciostato da Ivium Technologies modelo CompactStat.h com a configuração de dois eletrodos.

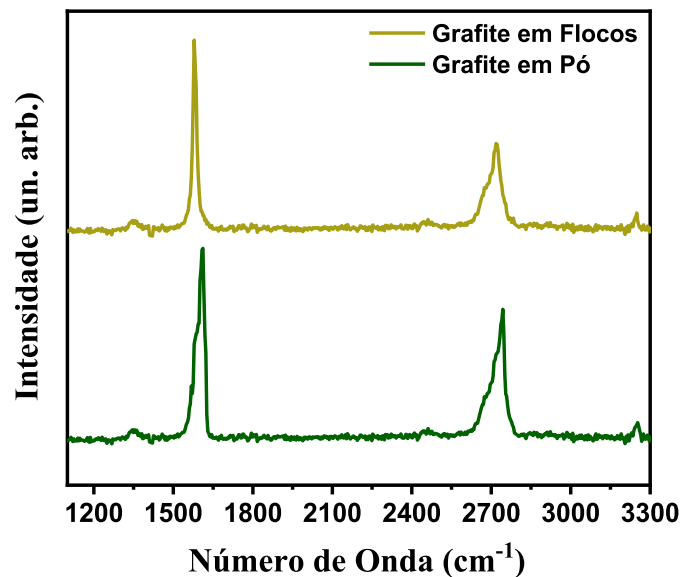
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE GRAFENO SINTETIZADOS

5.1.1. Espectroscopia Raman

Nessa subseção foi analisado espectro Raman do grafite em flocos e do grafite em pó (Figura 20) utilizados na síntese do CGO e HGO, respectivamente. O objetivo dessa análise foi estabelecer uma relação entre as bandas no espectro do grafite e o processo de oxidação ao qual foi submetido durante a síntese do óxido de grafeno. Posteriormente será realizada uma análise que relaciona as intensidades das bandas do espectro Raman com o nível de defeitos presente nas estruturas dos GOs.

Figura 20 - Espectro Raman para as amostras de grafite em pó e em flocos. O espectro foi obtido utilizando um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 0.2 mW e está normalizado pelo máximo de intensidade da banda G.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

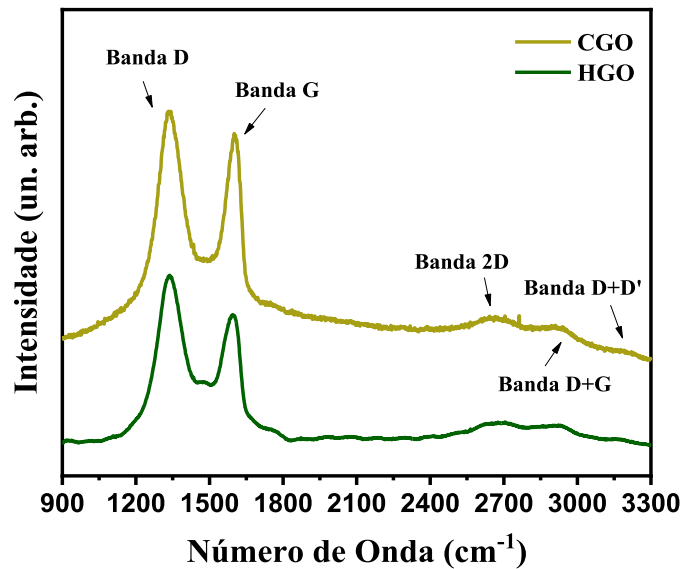
No espectro acima é mostrado o espectro do grafite e é visto a presença da banda D (1350 cm^{-1}), da banda G (1578 cm^{-1}) e da banda 2D (2720 cm^{-1}). Sendo que a banda G é associada aos estiramentos C-C^{38,39} enquanto a banda D está relacionada com o modo de respiração dos anéis aromáticos que estão na estrutura do material³⁸. Além disso, a banda D

também está relacionada com os a quebra de simetria espacial devido aos defeitos estruturais e sua intensidade fornece o grau de desordem do material.^{38,40,41} A presença dessa banda no espectro do grafite indica existência de defeitos na estrutura mesmo antes do grafite ser submetido a um processo de oxidação.

Na Figura 21 é mostrado os espectros Raman dos dois tipos de óxido de grafeno sintetizados nesse trabalho, além de apresentar as bandas D, G e 2D observa-se o surgimento de duas novas bandas de menor intensidade que estão associadas com os defeitos provenientes da oxidação do grafite.^{42,43} Elas estão localizadas em torno de 2920 cm^{-1} e 3150 cm^{-1} e são denominadas de D+G e de D+D', respectivamente. De forma diferente do que foi observado para o espectro do grafite, as bandas D e G nos óxidos de grafeno são mais largas e sofrem deslocamentos. A banda D está localizada em torno de 1330 cm^{-1} , enquanto a banda G aparece próximo de 1600 cm^{-1} . Além disso, a intensidade da banda D aumenta em comparação ao espectro do grafite. Esse fator ocorre em virtude do aumento da quantidade de defeitos presentes no material que são originados pelo processo oxidativo.

Nessa subseção, também será analisado a posição da banda 2D, que é de extrema importância, pois permite relacionar o número de camadas do óxido de grafeno com sua posição.⁴³⁻⁴⁵ Ao comparar os espectros Raman dos óxidos de grafeno da Figura 21 é perceptível a ocorrência do deslocamento da banda 2D entre as duas amostras. A banda 2D está localizada em $1645 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ para o CGO e em $2660 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ para o HGO. Esse deslocamento para maior número de onda, referente a amostra do HGO, indica que o material possui um maior número de camadas quando comparado ao CGO. A posição em 2645 cm^{-1} é associada a um óxido de grafeno formado, em grande maioria, por mono e bicamadas.⁴⁵ Esse resultado está em concordância com o protocolo químico executado em cada síntese, pois o CGO passou por um processo mais longo e agressivo em comparação ao HGO, resultando em um material mais esfoliado e oxidado. Além disso, cabe ressaltar que a Figura 21 apresenta o espectro médio de cada amostra obtido pela média de sete medidas.

Figura 21 - Espectro Raman das amostras de CGO e HGO depositadas sobre silício. O espectro foi obtido utilizando um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 0.2 mW e está normalizado pelo máximo de intensidade da banda G.

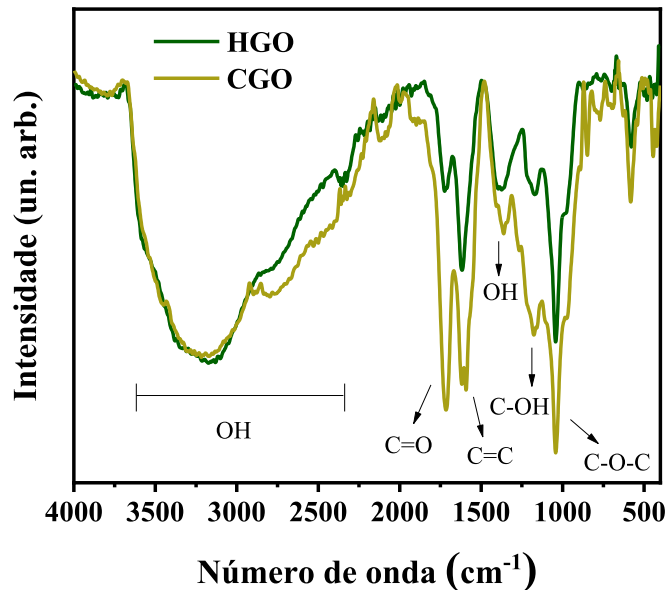


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5.1.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As amostras sólidas do CGO e do HGO foram analisadas através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de identificar os grupos oxigenados que estão presentes na estrutura dos GOs sintetizados nesse trabalho. Além disso, cabe ressaltar que o espectro FTIR para grafites de alto grau de pureza não apresenta nenhuma banda de absorção e em contrapartida os espectros referentes as amostras de óxido de grafeno, Figura 22, apresentam bandas que surgem devido ao processo de oxidação do grafite.

Figura 22 - Espectros FTIR da amostra sólida do CGO e HGO que apresentam diversas bandas de absorção ao longo de toda a região espectral.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A banda centralizada em 3200 cm^{-1} , observada na Figura 22, é atribuída aos estiramentos O-H das moléculas de água intercaladas entre as nanofolhas do material e aos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos da estrutura do GO.²⁹ Na região central do espectro há a presença das bandas características de óxido de grafeno que estão localizadas em 1720 e em 1620 cm^{-1} . A banda em 1720 cm^{-1} está relacionada aos modos de estiramentos das ligações C=O dos grupos carbonila e ácidos carboxílicos, enquanto a banda localizada em 1620 cm^{-1} é associada às vibrações referentes as ligações C=C das áreas não oxidadas e aos modos de estiramentos O-H encontrados nos grupos hidroxilas e nas moléculas de água presentes no material.⁴⁶⁻⁴⁸

Além disso, a região entre 500 e 1500 cm^{-1} é formada por diversas bandas de baixa intensidade e é denominada de impressão digital (do inglês *fingerprint*). Nos espectros FTIR do CGO e do HGO, apresentado na Figura 22, encontram-se bandas localizadas em torno de 1410 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de deformação C-OH dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos, respectivamente. As bandas localizadas em torno de 1040 e 980 cm^{-1} estão associadas aos modos de estiramento das ligações C-O e às vibrações do grupo epóxi.⁴⁶⁻⁴⁸

Ao realizar a comparação entre os dois espectros de FTIR dos óxidos de grafeno sintetizados nesse trabalho percebe-se algumas diferenças entre as intensidades de

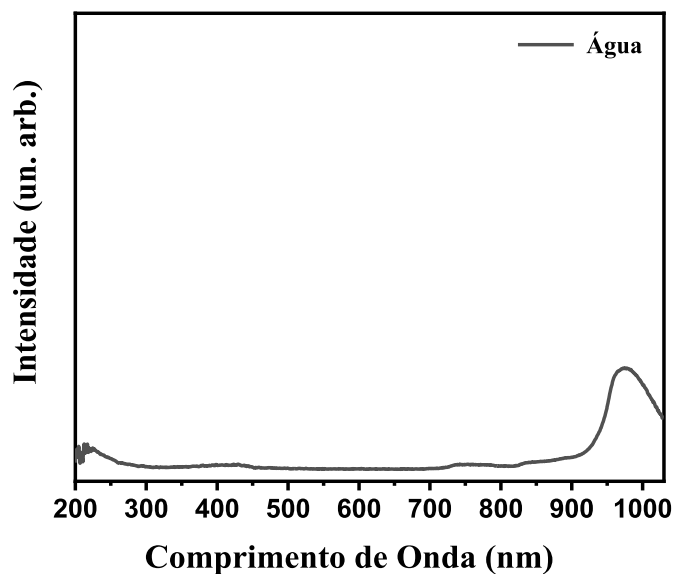
determinadas bandas, como as que estão centradas em 1720 e em 1620 cm^{-1} . Para a amostra do HGO a intensidade da banda referente as ligações C=O (1720 cm^{-1}) é significativamente menor em relação a banda das ligações C=C (1620 cm^{-1}). Esse aspecto não ocorre nas amostras do CGO; a intensidade entre as bandas de 1720 e 1620 cm^{-1} são praticamente a iguais, sugerindo uma concentração mais elevada do grupo C=O no material. Portanto, é possível empregar o resultado da absorção no infravermelho como um indicador de uma maior presença de grupos carbonila no CGO em comparação com o HGO, o que está em concordância com os processos químicos ocorridos durante a síntese de cada material.

5.1.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível foi utilizada para analisar a amostras que foram sintetizadas nesse trabalho. Além disso, para garantir a confiabilidade do experimento foi realizado o espectro UV-Vis da água, o solvente das amostras. Esse espectro é denominado de branco e funciona para compensar qualquer absorção da luz que não seja devido ao analito de interesse. O espectro branco é subtraído do espectro da amostra e dessa forma o espectro resultante demonstra apenas as bandas de absorção de interesse. A Figura 23 mostra o espectro UV-Vis do solvente utilizado nas medidas envolvendo os GOs, como é possível observar a água não apresenta absorção significativa dentro do espectro do ultravioleta-visível, apresentando uma banda de absorção próximo de 970 nm que é do infravermelho próximo. Essa absorção está relacionada aos modos vibracionais das ligações O-H.⁴⁹

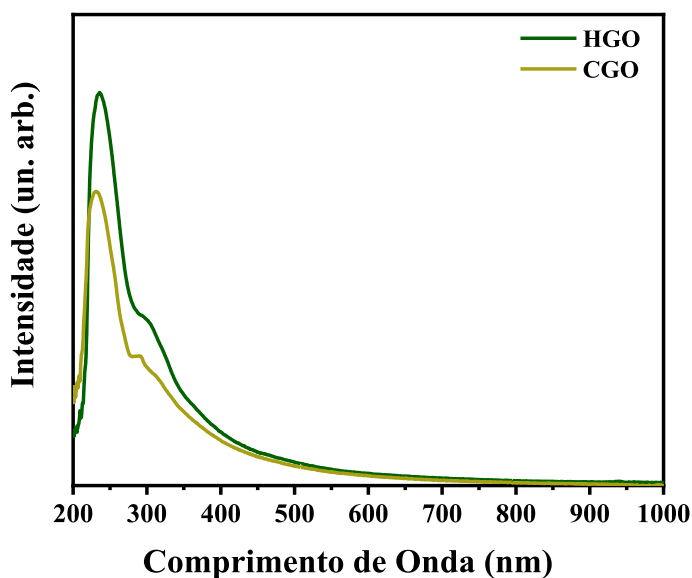
A Figura 24 exibe os espectros médios para as amostras de CGO e HGO, média feita com base em dez medições. Os espectros foram obtidos utilizando 100 μL da dispersão correspondente de óxido de grafeno (concentração de 1 mg/ml) e 3 ml de água deionizada. As análises foram conduzidas utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm e as dispersões foram previamente homogeneizadas antes da execução das medições.

Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis da água. A água foi utilizada como solvente em todas as análises dessa técnica de caracterização realizadas nesse trabalho.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 24 - Espectros de absorção UV-VIS das dispersões aquosas do CGO, HGO representados pelas curvas amarela e verde, respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

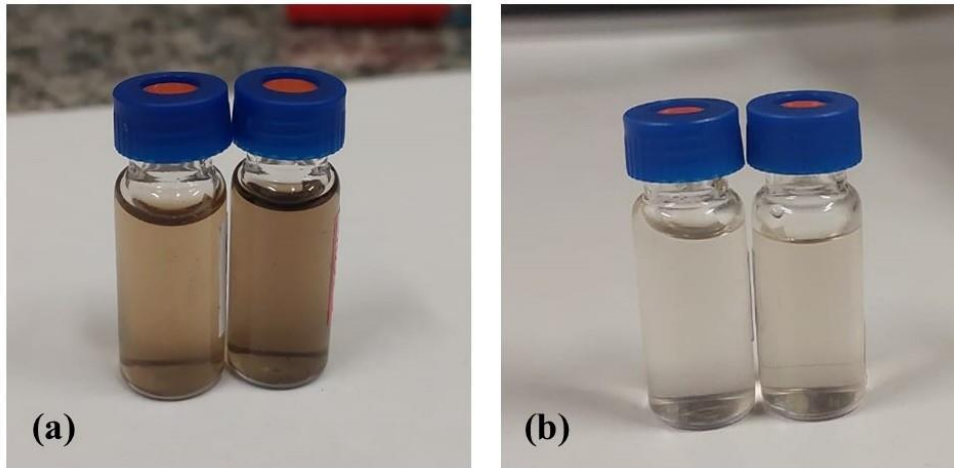
Materiais a base de carbono apresentam faixas largas nos espectros de absorção UV-VIS e possui bandas de absorção situadas entre 200 e 300 nm, decorrentes da hibridização sp^2 do carbono.²⁹ O óxido de grafeno apresenta duas banda características, conforme mostra a Figura 23, sendo que a primeira possui caráter dispersiva, está localizada em torno de 230 nm

e está associada às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C referente aos domínios não oxidados.²⁹ A segunda banda característica, que exibe baixa intensidade, situada em 300 nm pode ser atribuída às transições entre os orbitais não-ligantes n dos átomos de oxigênio referente aos grupos carboxilas, carbonilas e hidroxilas com os orbitais anti-ligantes π^* ; representado por $n \rightarrow \pi^*$.^{26,29} Na Figura 23, nota-se que a posição da banda próxima à 230 nm do CGO possui um pequeno desvio para o azul (*blueshift* no inglês) quando comparado ao espectro do HGO. Esse deslocamento indica a presença de mais grupos oxigenados na amostra do CGO e está em concordância com o protocolo químico.²⁹ Conforme foi apresentado anteriormente, o óxido de grafeno rico em grupos carbonila possui um protocolo de síntese mais extenso. Portanto, é esperado que a amostra de CGO apresente um nível de oxidação um pouco superior em comparação com o HGO.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO

Após o tratamento térmico os frascos, que estavam vedados com fita, foram pesados no intuito de comparar os pesos antes e depois do processo. Nessa pesagem não foi registrado nenhuma alteração nas massas, isso indica que a temperatura não promoveu a perda significativa de água. As amostras apresentaram pequenas alterações em suas colorações; as dispersões tenderam ao escurecimento com o passar dos dias e na Figura 25 é possível perceber a sutil diferença de cor entre as amostras sem tratamento térmico e com 7 dias de temperatura. Essa mudança de cor está em concordância com os resultados observados no trabalho de Kumar et al.²⁴ e os autores associam o escurecimento à difusão dos grupos oxigenados pelo plano do GO.

Figura 25 – Em (a) é mostrado a dispersão do CGO sem tratamento térmico a esquerda e a direita a amostra com 7 dias de estufa. Em (b) é apresentado a dispersão do HGO sem tratamento térmico a esquerda e a direita a amostra com 7 dias de estufa. Todas as dispersões estão na concentração de 0,1 mg/mL.



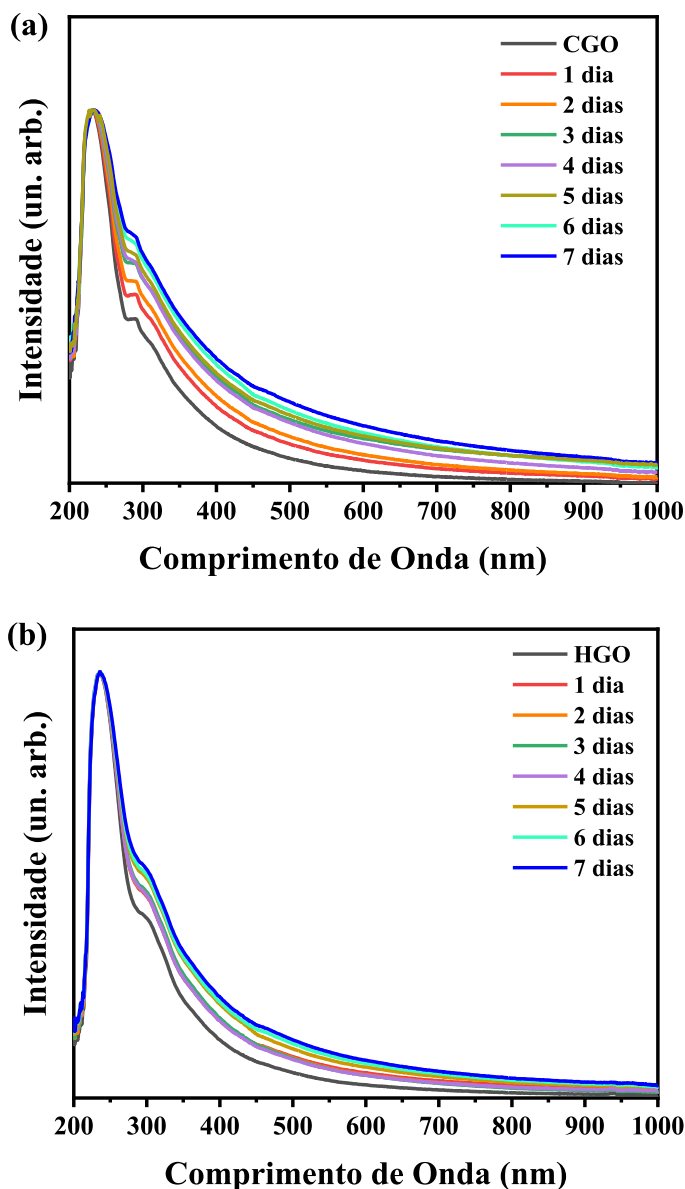
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5.2.1. Espectroscopia De Absorção No Ultravioleta-Visível

Essa técnica de caracterização também foi utilizada para analisar as dispersões aquosas de CGO e HGO que ficaram submetidas ao tratamento térmico em 80°C durante sete dias. Na Figura 26 está apresentado os espectros UV-Vis dessas amostras e estão normalizados pelo máximo da banda localizada em aproximadamente 230 nm. É importante destacar que os espectros exibidos são espectros médios, calculados a partir de dez medições distintas realizadas sob as mesmas condições previamente descritas.

A Figura 26 demonstra um aumento considerável na absorção para os dois espectros e conforme o estudo de Kumar *et al.*²⁴ esse ganho na intensidade está associado ao aumento das ilhas de carbono sp^2 devido à difusão dos grupos oxigenados pela estrutura do GO. Além disso, é de conhecimento dentro do meio científico que ao submeter o óxido de grafeno a um processo de redução o espectro de absorção UV-Vis também ganha intensidade, devido a reconstrução parcial da rede do material e a banda localizada próxima a 230 nm sofre deslocamentos para o vermelho (*redshift* no inglês) e encontra-se em 260 e 270nm.²⁹ No entanto, os espectros obtidos neste estudo não mostram deslocamento correspondente a essa banda em nenhuma das amostras analisadas. Isso sugere que o tratamento térmico a 80°C não resultou em redução, o que está em conformidade com a literatura, no qual é reportado que o GO começa a sofrer redução térmica para temperaturas acima de 120°C.^{50,51}

Figura 26 - Espectros de absorção no UV-VIS, normalizados pelo máximo da banda em 230 nm, das dispersões do CGO em (a) e do HGO em (b) submetidas ao tratamento térmico em 80°C ao longo de 7 dias.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

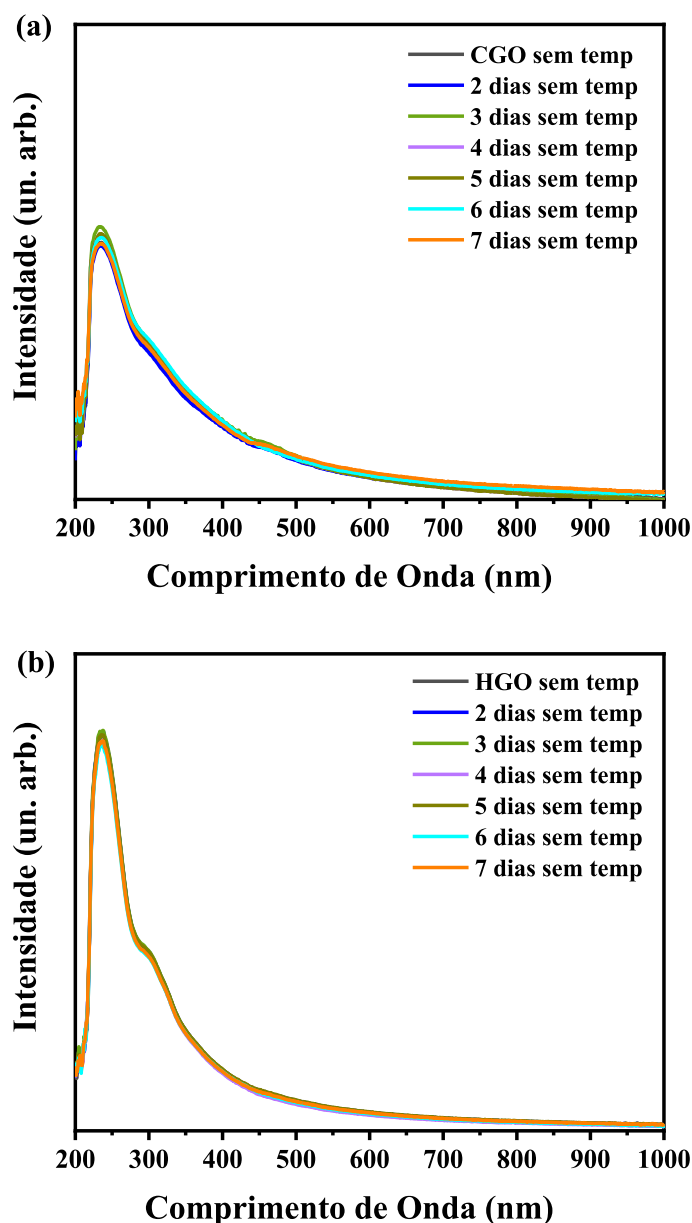
Com o objetivo de estimar o aumento de intensidade, comparou-se a absorção entre a amostra sem tratamento térmico e aquela que foi submetida à temperatura por 7 dias na estufa em dois comprimentos de onda distintos e escolhidos aleatoriamente, sendo eles em 400 e 500 nm. Nas amostras referentes ao CGO, observou-se um aumento de intensidade de 120% para 400 nm e de 290% para 550 nm. Nas amostras de HGO o ganho foi de 72% referente a 400 nm e 150% para 550nm. Contudo, conforme os cálculos teóricos realizados no trabalho de Kumar

*et al.*²⁴, o grupo funcional mais propenso a se deslocar na estrutura do material é o grupo hidroxila. Portanto, era esperado que o HGO apresentasse o maior aumento de intensidade, o que não se verificou nos resultados experimentais.

O resultado encontrado nesse trabalho abriu margem para uma discussão mais aprofundada sobre o tema, no qual a estrutura do óxido de grafeno interfere de forma direta no fenômeno da difusão dos grupos oxigenados. Como foi explicado na introdução, diversos modelos estruturais relacionados ao óxido de grafeno mencionam os detritos de oxidação que estão adsorvidos na estrutura do GO, no entanto o estudo de Kumar *et al.*²⁴ não aborda a presença dos ODs nas explicações dos seus resultados experimentais ou teóricos. Além disso, é importante salientar que a síntese do CGO apresenta maior propensão à geração de detritos de oxidação devido ao longo tempo de duração e das reações químicas envolvidas, quando comparada à síntese do HGO.

Ademais, para garantir que o ganho de intensidade ocorre devido à influência da temperatura, foi analisado o espectro UV-Vis de dispersões dos GOs em dias consecutivos, sem serem submetidas ao tratamento térmico. A Figura 27 mostra os espectros, nos quais é perceptível que não há ganho significativo de intensidade de absorção entre cada dia. As pequenas variações observadas podem estar associadas a preparação das amostras e flutuações do equipamento. Dessa forma, o aumento de absorção mostrado na Figura 25 é devido somente ao tratamento térmico. Além disso, é relevante destacar que a título de melhor apresentação, nas próximas subseções serão apresentadas apenas as curvas da amostra sem temperatura e após 1 e 7 dias de tratamento térmico a 80 °C, uma vez que o ganho de absorção entre cada dia consecutivo é pequeno.

Figura 27 - Espectro UV-Vis para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b) realizadas em dias consecutivos sem a influência do tratamento térmico.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5.2.2. Cálculo do Band Gap Óptico

O óxido de grafeno é um material que possui *band gap* devido à presença de grupos oxigenados e dos buracos e vacâncias em sua estrutura. Vários estudos mostram que o *band gap* do GO varia entre 3 e 4 eV e é dependente de fatores como estequiometria, grau de oxidação e nível de defeitos.^{29,52} Dessa forma, a análise da energia de gap é de suma importância para obter uma compreensão mais aprofundada da estrutura do material. Dentro da literatura é aceito

calcular a energia de gap para o GO utilizando o espectro de absorção do UV-Vis através do método e Tauc⁵³.

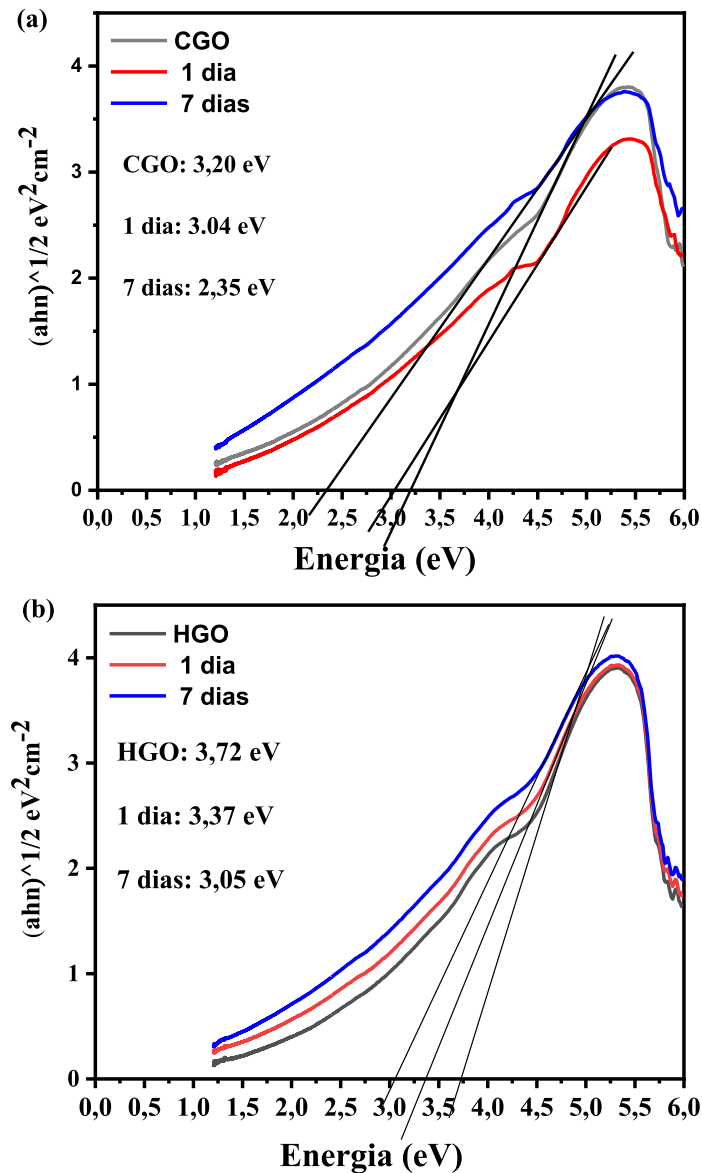
Esse método utiliza a equação (11), a energia de *gap* (E_G) é obtida através da extrapolação da região linear da curva formada pela equação (11) com o eixo da abscissa.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_G) \quad (11)$$

Onde alpha é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, n é um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica envolvida na absorção (2 para transições indiretas e 0,5 para transições diretas) e A é uma constante. Para o GO é considerado que ocorre transições indiretas, $n=2$, devido ao seu caráter não cristalino.²⁹ Os valores da energia de *gap* obtidos serão analisados de forma concisa, para maiores informações sobre o método de Tauc aplicado para o óxido de grafeno encontra-se em um trabalho publicado previamente pelo grupo.²⁹

Na Figura 28, os gráficos (a) e (b) representam as curvas de Tauc para as amostras de CGO e HGO, respectivamente, sem tratamento térmico e após 1 e 7 dias submetidos a temperatura de 80°C. Ao analisar as curvas, é evidente que ocorreram variações entre as amostras. Para o CGO sem tratamento térmico, o valor do *band gap* é de $3,20 \pm 0,03$ eV e para as amostras referentes a 1 e 7 dias a energia de *gap* encontrada foi de $3,04 \pm 0,04$ eV e $2,35 \pm 0,01$ eV respectivamente. Essa diminuição no valor do *band gap* devido ao tratamento térmico ao longo dos dias também ocorre nas amostras de HGO, em (b) vemos que $3,72 \pm 0,05$ eV é referente a amostra sem tratamento térmico, $3,37 \pm 0,03$ eV para 1 dia e $3,05 \pm 0,03$ eV para 7 dias. O resultado obtido demonstra uma diminuição, entre a amostra sem tratamento térmico e a que ficou na estufa por 7 dias, de 0,85 eV para o CGO e de 0,67 eV para o HGO.

Figura 28 - Gráfico de Tauc usado para determinar o *band gap* óptico das dispersões do CGO em (a) e HGO em (b). Para realizar o cálculo do *band gap* foram consideradas transições indiretas devido ao caráter não cristalino dos GOs.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A mudança no valor do *band gap* encontrada após o tratamento térmico pode ser associada ao tamanho das regiões oxidadas e não oxidadas do material. Isso é evidenciado por um estudo teórico conduzido por Eda *et al.*⁵⁴, que calcula a relação entre o tamanho das ilhas de carbono sp^2 (região não oxidada) e das ilhas de carbono sp^3 (região oxidada) com o *band gap*. Eda *et al.*⁵⁴ demonstra que o *band gap* dos óxidos de grafeno diminui à medida que o tamanho das ilhas de carbono sp^2 aumentam. Além disso, o trabalho realizado por Robertson *et al.*⁵⁵ demonstra que em materiais de carbono com hibridização do tipo sp^2/sp^3 o tamanho das

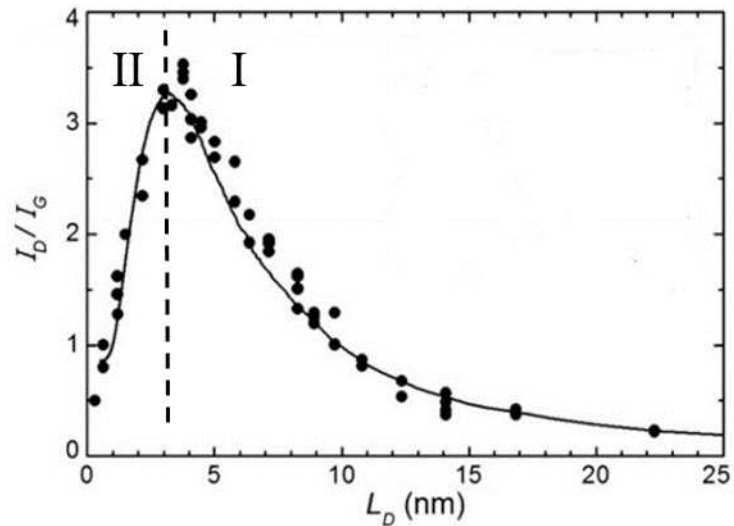
ilhas de carbono sp^2 irá exercer o controle predominante sobre o *band gap*. Em resumo, quanto maiores forem as ilhas de carbono sp^2 , menores serão os valores do *band gap*. Mediante a esses estudos é possível associar a diminuição do *band gap* com o agrupamento dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO, os quais influenciam na modificação do tamanho das regiões não oxidadas.

5.2.3. Espectroscopia Raman

As amostras que ficaram em tratamento térmico em 80°C também foram submetidas a análises Raman. A razão entre a intensidade da banda D e da banda G do espectro do GO pode fornecer a quantidades de defeitos na estrutura do material. Cançado *et al.*⁴³ demonstra em seu trabalho que a intensidade da banda D aumenta em relação a intensidade da banda G mediante a diminuição da distância entre os defeitos do grafeno. Entretanto, há um limite no qual a I_D/I_G irá atingir seu máximo e isso ocorre antes dos átomos de carbono começarem a amorfizar. Dessa forma, depois que o máximo é alcançado o valor da I_D/I_G irá diminuir quando ocorrer o aumento da quantidade de defeitos. Esse fator ocorre porque a densidade de defeitos na estrutura do material é tão intensa que alguns átomos de carbono começam a se desintegrar da rede, levando ao regime de amorfização.

Na literatura, há um modelo que considera dois regimes, o primeiro para materiais com baixa densidades de defeitos e o segundo para materiais com alta densidades de defeitos. Lucchese *et al.*⁵⁶ propõem que para o primeiro regime a razão I_D/I_G vai aumentar a medida que a desordem do grafeno aumenta. Para o segundo regime da curva, a quantidade de defeitos aumenta de forma tão intensa que haverá perda de átomos de carbono na rede e dessa forma a razão I_D/I_G diminui, pois ocorre a atenuação das bandas, de forma não linear, no espectro Raman. A Figura 29 demonstra a curva desse modelo. O óxido de grafeno possui elevada densidade de defeitos e por isso é analisado com respeito ao segundo regime, lado esquerdo da curva.

Figura 29 - Curva que demonstra a razão entre as intensidades das bandas D e G, representada no eixo y, em relação a da distância média entre os defeitos, representada no eixo x. Com a delimitação das regiões de baixa (I) e alta (II) intensidade de defeitos.

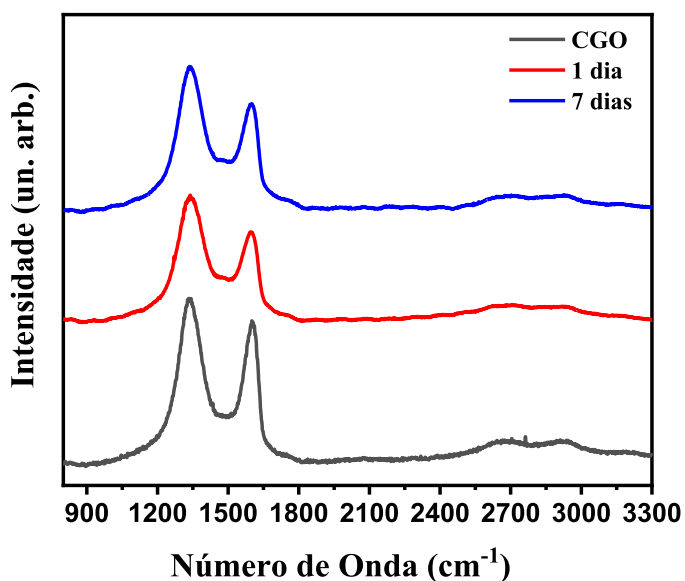


Fonte: Figura retirada e adaptada de Lucchese *et al.*⁵⁶.

A razão I_D/I_G para o CGO foi de $1,05 \pm 0,01$ e para o HGO foi de $1,10 \pm 0,03$; os dois valores são próximos e indicam que ambas as amostras possuem grandes quantidades de defeitos em sua estrutura. Para as amostras que ficaram em tratamento termo a I_D/I_G também foi calculada e os valores obtidos foram $1,10 \pm 0,02$ para o CGO com 1 dia de tratamento térmico e $1,16 \pm 0,02$ para CGO com 7 dias. Para o HGO foi obtido I_D/I_G de $1,14 \pm 0,01$ e $1,16 \pm 0,02$ para as amostras de 1 dia e 7 dias na estufa, respectivamente. Os valores de cada dia para ambos os GOs são próximos, porém esse aumento pode estar associado a difusão dos grupos oxigenados e a formação de regiões de carbono sp^2 maiores. Se a difusão acontece, como consequência, há o aumento da distância entre as regiões defeituosas, resultando em uma elevação da I_D/I_G . Cabe ressaltar que esses resultados foram obtidos utilizando a linha de laser 633 nm e os espectros médios estão representados nas Figuras 30 e 31.

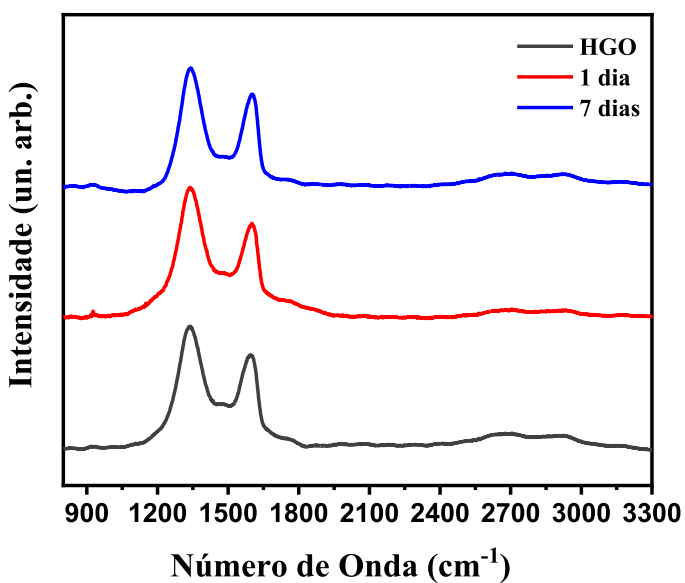
Figura 30 - Espectro Raman médio das amostras de óxido de grafeno rico em grupos carbonila sem temperatura e para 1 e 7 dias de tratamento térmico. O espectro foi obtido

utilizando a linha de laser 633 nm e as dispersões foram depositadas sobre o silício para a realização das medidas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 31 - Espectro Raman médio das amostras de óxido de grafeno rico em grupos hidroxila sem temperatura e para 1 e 7 dias de tratamento térmico. O espectro foi obtido utilizando a linha de laser 633 nm e as dispersões foram depositadas sobre o silício para a realização das medidas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5.2.4. Medidas de Corrente-Tensão

Os dispositivos preparados com uso das dispersões a 1 mg/mL de óxido de grafeno e dos interdigitados foram utilizados para medir os valores de corrente-tensão (IxV) com o auxílio do potenciostato da Ivium Technologies modelo CompactStat.h com a configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas em um ambiente com umidade controlada, conforme mostrado na Figura 32, uma vez que, como já é de conhecimento prévio, o GO é sensível a variações de umidade e pode ser utilizado como sensor.^{17,57} Dessa forma, para que ocorresse a maior precisão entre as medidas, a umidade do ambiente fechado foi fixada em 59% utilizando solução saturada de NaBr. Os resultados de IxV para as amostras de CGO e HGO estão dispostos nos gráficos na Figura 33 e as medidas obtidas são médias de 3 medições. As análises desses gráficos demonstram que as amostras submetidas a sete dias de tratamento térmico apresentaram um aumento significativo em seus valores de correntes.

Figura 32 - Ambiente de medida com umidade fixa em 59% devido ao uso de solução saturada de NaBr. Dentro do recipiente há um sensor de umidade comercial para auxiliar no controle das possíveis variações.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No intuito de realizar um estudo mais detalhado foi escolhido uma diferença de potencial (ddp) de 1V e a corrente foi analisada nesse ponto. Para as amostras de CGO sem tratamento térmico o valor de corrente registrado foi de 180 nA e em comparação com 1 dia de

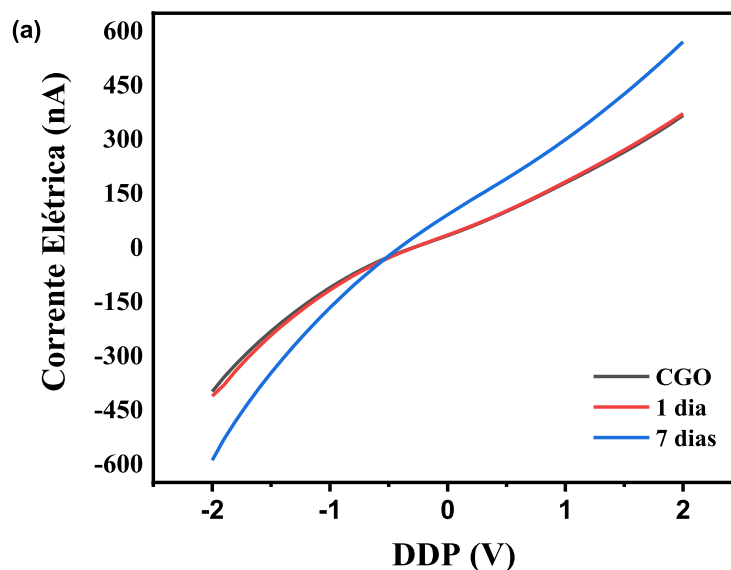
estufa o valor registrado não sofreu grandes variações. No entanto, para a dispersão que ficou 7 dias na estufa a 80°C a corrente encontrada para 1 V foi de 300 nA, o que equivale a um aumento de 66% quando compara a amostra que não foi submetida a temperatura. No caso do HGO, o valor de corrente para a dispersão sem tratamento térmico foi de 33 nA. Além disso, conforme observado para o óxido de grafeno anterior, a amostra com 1 dia de estufa também não apresentou grandes variações em sua corrente. No entanto, para a amostra submetida a 7 dias de temperatura, a corrente foi de 46 nA, representando um aumento de 40% em relação à corrente obtida para o dispositivo feito com a dispersão sem tratamento térmico. Os valores encontrados para os dois tipos de óxido de grafeno com e sem temperatura estão dispostos na Tabela 3.

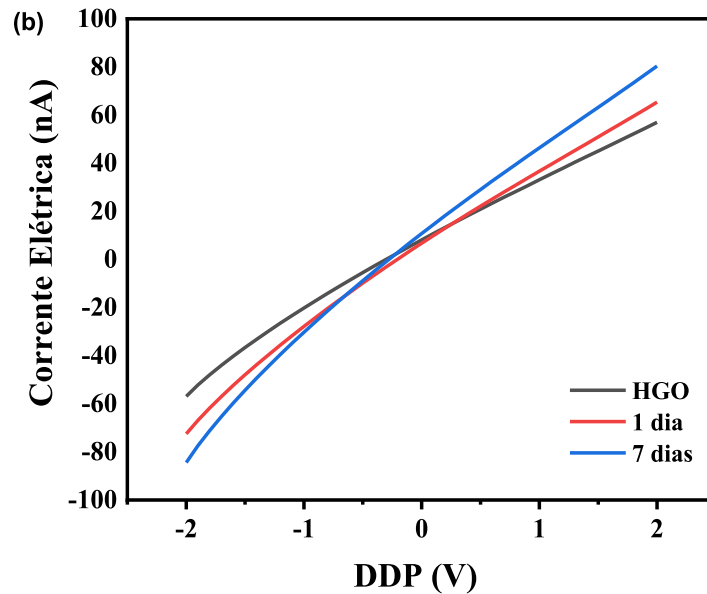
Tabela 3 - Valores de corrente para os dispositivos fabricados com as amostras de CGO e HGO com e sem tratamento térmico.

| | Corrente em 1V | | Corrente em 1V |
|---------------|----------------|---------------|----------------|
| CGO | 180 ± 6 nA | HGO | 33 ± 1 nA |
| 1 dia | 183 ± 4 nA | 1 dia | 37 ± 1 nA |
| 7 dias | 300 ± 12 nA | 7 dias | 46 ± 3 nA |

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 33 - Gráfico de Corrente x Tensão para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b). O processo de medição foi realizado em um ambiente com umidade fixa de 59%.





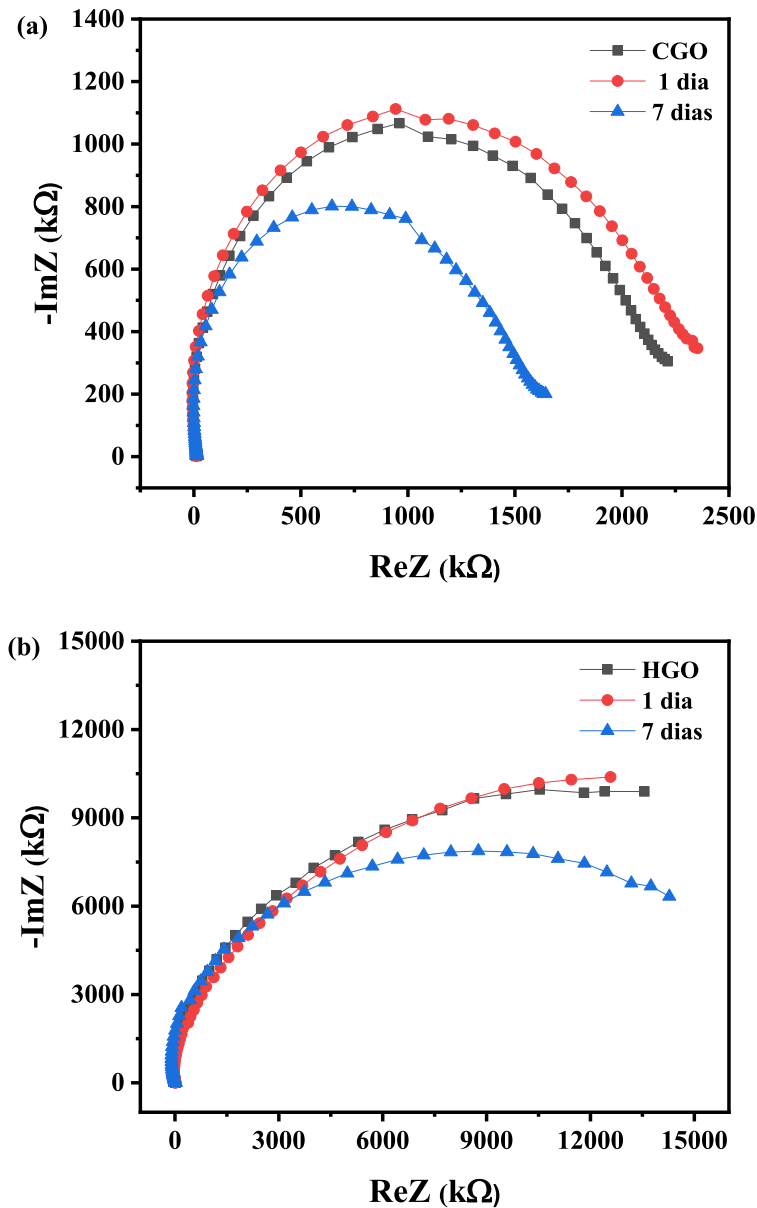
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A melhora da corrente devido ao tratamento térmico vai de encontro com a proposta da difusão dos grupos oxigenados pelo plano do material, pois se há o aumento das regiões de carbono sp^2 é esperado uma melhora em suas propriedades elétricas. De ambos os GOs o que obteve o aumento mais significativa foi o óxido de grafeno rico em grupos carbonila. Cabe ressaltar que o CGO é altamente esfoliado e oxidado. Além disso, as reações químicas que ocorrem no seu processo de síntese indicam que o material possui maior quantidade grupos carbonila quando comparado ao HGO. Mediante a isso, esse resultado também sugere que a estrutura química do material interfere no fenômeno de difusão.

5.2.5. Espectroscopia de Impedância

A técnica de impedância foi utilizada para caracterizar os dispositivos fabricados com as dispersões de CGO e HGO e também para os coloides que ficaram submetidos à temperatura. Essas medidas também foram realizadas sob as mesmas condições de umidade controlada utilizadas nas medições de IxV (Figura 32). A Figura 34 ilustra o gráfico de Nyquist, média de 3 medições, para esses dispositivos.

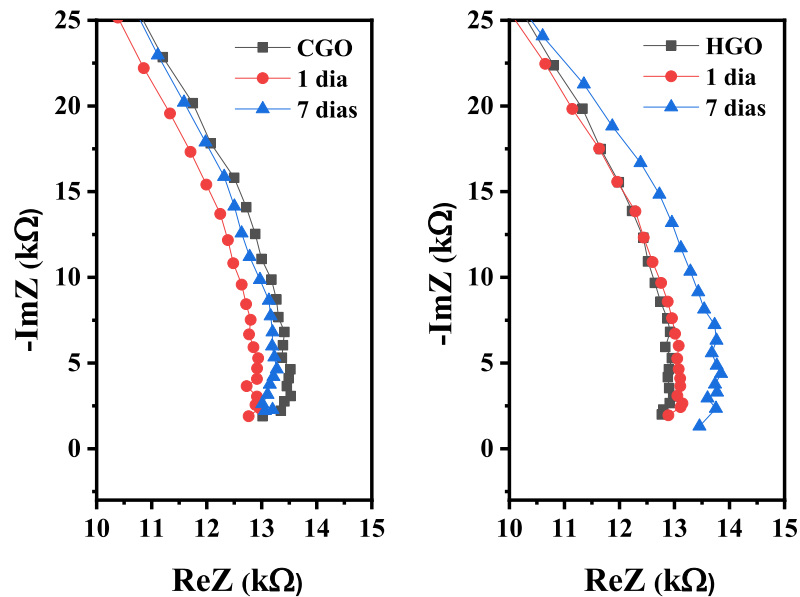
Figura 34 - Grafico de Nyquist para as amostras de CGO, em (a), e HGO, em (b), com e sem o tratamento térmico a 80°C por vários dias.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Conforme discutido anteriormente, é possível associar o comportamento do semicírculo a um circuito equivalente. Uma ampliação da região inicial da curva é mostrada na Figura 35 e no qual observa-se o seu início em torno de 13 $\text{K}\Omega$ para todas as amostras. Mediante a isso, pode-se considerar um circuito equivalente que contém uma resistência de contato em série com uma resistência e um capacitor em paralelo.

Figura 35 - Ampliação da curva de impedância referente as amostras de CGO e HGO.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nos gráficos de Nyquist apresentados na Figura 35 vemos que a curva referente a 7 dias de tratamento térmico apresenta um raio menor, esse comportamento está associado a diminuição da resistência. Conforme foi explicado na seção anterior, o semicírculo inicia-se no valor de Z que representa a resistência de contato e termina com um valor de Z que representa a soma entre a resistência de contato e a resistência do GO. Dessa forma, é possível estabelecer uma relação na qual quanto maior o raio do semicírculo, maior o efeito resistivo do material em análise.⁵⁷ Esse resultado está em concordância com o aumento da passagem de corrente observada nas análises IxV. Ademais, os valores obtidos de Z_1 e Z_2 (Z real e Z imaginário respectivamente) na análise de impedância foram utilizados no programa EC-Lab no intuito de realizar o ajuste da curva e calcular o valor da resistência do GO (resistência em paralelo com o capacitor) e da capacitância. Os valores médios encontrados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de resistência dos óxidos de grafeno e de capacitância obtidos através do software EC-Lab.

| | Resistência do material | Capacitância | | Resistência do material | Capacitância |
|--------------|--------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| CGO | $2,1 \pm 0,2 \text{ M}\Omega$ | $85 \pm 1 \text{ pF}$ | HGO | $19,6 \pm 0,5 \text{ M}\Omega$ | $55 \pm 1 \text{ pF}$ |
| 1 dia | $2,2 \pm 0,4 \text{ M}\Omega$ | $120 \pm 5 \text{ pF}$ | 1 dia | $19,6 \pm 0,7 \text{ M}\Omega$ | $61 \pm 3 \text{ pF}$ |

| | | | | | |
|---------------|-------------------------------|------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------|
| 7 dias | $1,5 \pm 0,2 \text{ M}\Omega$ | $129 \pm 2 \text{ pF}$ | 7 dias | $16,0 \pm 0,4 \text{ M}\Omega$ | $45 \pm 1 \text{ pF}$ |
|---------------|-------------------------------|------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------|

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Percebe-se uma diminuição nos valores de resistência para as amostras que ficaram sete dias na estufa. Esse resultado está de acordo a análise do gráfico de Nyquist para ambos os tipos de óxido de grafeno. Entretanto, para a amostra de CGO a redução foi mais acentuada, passando de $2,1 \text{ M}\Omega$ para $1,5 \text{ M}\Omega$, o que representa aproximadamente 28% de diminuição. Para os dispositivos de HGO, a resistência reduziu foi cerca de 18%, variando de $19,6 \text{ M}\Omega$ para $16 \text{ M}\Omega$ após o tratamento térmico.

Os resultados também indicam que a capacitância sofreu alterações com o tratamento térmico, tanto para a amostra de 1 dia quanto para a amostra de 7 dias. O gráfico de Nyquist para ambos os tipos de GO, Figura 34, mostra que o semicírculo do dispositivo fabricado com a dispersão que ficou 1 dia na estufa possui um raio maior. Essa situação pode estar associada à alteração da capacitância, conforme mostrado na Tabela 4. Entretanto, não há na literatura outros estudos que correlaciona a variação da capacitância com a migração dos radicais oxigenados. O atual trabalho possui como proposta investigar o fenômeno de difusão dos grupos oxigenados pelo plano do material. A diminuição observada na resistência, ao longo dos dias com influência da temperatura, reforça esse objetivo, pois o agrupamento dos grupos funcionais implica no aumento da dimensão das regiões de carbono sp^2 . Esse aumento, resulta em uma diminuição na resistência do material.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado e discutido o protocolo de síntese química de dois tipos de óxido de grafeno: rico em grupos carbonila - CGO, e rico em grupos hidroxila - HGO. Ambas as amostras sintetizadas foram analisadas com diferentes técnicas de caracterizações. Os resultados de Raman, UV-Vis e Infravermelho demonstram que CGO é mais esfoliado, oxidado e apresenta uma maior quantidade de grupos carbonila quando comparado com o HGO. Apesar dos resultados experimentais não permitirem afirmar a quantidade de detritos de oxidação formado, é esperado que o CGO apresente uma maior quantidade de ODs. Uma vez que possui um protocolo químico mais longo e agressivo, pois há a presença do Mn_2O_7 e sua rota química tem mais de cinco dias de duração.

Os espectros de UV-Vis para as amostras de CGO e HGO que ficaram em tratamento térmico indicam que não houve redução. Além disso, o ganho de intensidade de absorção do UV-Vis, a diminuição do *bandgap* óptico e o aumento da I_D/I_G para as amostras que ficaram sete dias na estufa indica que há o aumento das regiões de carbono sp^2 . As caracterizações elétricas demonstraram o aumento da corrente e a diminuição da resistência. Esses resultados estão de acordo com a difusão dos grupos oxigenados pelo plano do material ao longo dos dias sob influência da temperatura.

As dispersões de CGO submetidas ao tratamento térmico apresentaram maiores mudanças quando comparadas ao HGO em diversas técnicas utilizadas nesse trabalho. Essas dispersões exibiram maior ganho de intensidade de absorção no UV-Vis, uma diminuição mais acentuada no *band gap* óptico, uma maior passagem de corrente e uma redução de sua resistência mais significativa. Desse modo, os resultados expressam que o fenômeno de difusão dos grupos oxigenados ocorre de maneira mais intensa nas dispersões de CGO. Esse fator demonstra, que o grupo carbonila pode possuir mais facilidade em movimentar pela rede do material. Além disso, os resultados também corroboram com a hipótese de que está sendo observado um efeito somado entre a movimentação dos grupos oxigenados covalentemente ligados a estrutura e dos detritos de oxidação. Uma vez que a temperatura de $80^\circ C$ fornece energia suficiente para movimentar tanto as ligações fortes (ligação covalente) quanto as ligações fracas realizadas pelos ODs.

Mediante ao que foi apresentado o presente trabalho conclui que o tratamento térmico em $80^\circ C$ influencia positivamente nas propriedades ópticas e elétricas do óxido de grafeno. Além disso, o trabalho também demonstra que a estrutura do material interfere de maneira direta no fenômeno da difusão dos grupos oxigenados. O trabalho deixa como perspectiva a

fabricação de sensores de umidade utilizando as dispersões submetidas ao tratamento térmico, com o intuito de avaliar o desempenho do sensor em comparação aos sensores não tratados termicamente.

REFERÊNCIAS

1. Gao, X. *et al.* Recent advances in carbon-based nanomaterials for multivalent-ion hybrid capacitors: a review. *Energy Environ. Sci.* **16**, 1364–1383 (2023).
2. Speranza, G. Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications. *Nanomaterials* **11**, (2021).
3. Farmand, M. *et al.* *Carbon nanostructures: a comprehensive review of potential applications and toxic effects. 3 Biotech* vol. 12 (Springer International Publishing, 2022).
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Med. Clin. (Barc)*. **146**, 93–94 (2016).
5. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
6. Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).
7. Allen, J. M., Vincent, T. C. & Richard, K. B. Honeycomb carbon : A Review of Graphene What is graphene ? *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
8. A. K. GEIM AND K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
9. Alisultanov, Z. Z., Paixão, L. S. & Reis, M. S. Oscillating magnetocaloric effect of a multilayer graphene. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
10. Capello, C., Fischer, U. & Hungerbühler, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chem.* **9**, 927–93 (2007).
11. Chua, C. K. & Pumera, M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chem. Commun.* **52**, 72–75 (2016).
12. Akhavan, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. *Carbon N. Y.* **48**, 509–519 (2010).
13. Zhao, J. *et al.* Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics. *Adv. Healthc. Mater.* **2**, 1259–1266 (2013).
14. Hu, C. *et al.* GO-based antibacterial composites: Application and design strategies. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **178**, 113967 (2021).

15. Huang, K. *et al.* Study on the properties of graphene oxide reinforced cement-based materials at high temperature. *Constr. Build. Mater.* **421**, 135704 (2024).
16. Lee, S. J., Jeong, S. H., Kim, D. U. & Won, J. P. Effects of graphene oxide on pore structure and mechanical properties of cementitious composites. *Compos. Struct.* **234**, 111709 (2020).
17. Fatima, Q. *et al.* The critical role of hydroxyl groups in water vapor sensing of graphene oxide. *Nanoscale Adv.* **1**, 1319–1330 (2019).
18. Stasiewicz, K. A., Jakubowska, I., Moś, J., Kosturek, R. & Kowiorski, K. In-Line Gas Sensor Based on the Optical Fiber Taper Technology with a Graphene Oxide Layer. *Electron.* **12**, (2023).
19. Kornilov, D., Penki, T. R., Cheglakov, A. & Aurbach, D. Li/graphene oxide primary battery system and mechanism. *Batter. Energy* **1**, 1–15 (2022).
20. Mandal, G. & Choudhary, R. B. Solution processed PANI-rGO-SiO₂ nanocomposite with inflated electron injection and transport capabilities as ETL for OLED applications. *Mater. Sci. Eng. B* **300**, 117118 (2024).
21. Rourke, J. P. *et al.* The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3173–3177 (2011).
22. de Lima, A. H. *et al.* Oxidative debris in graphene oxide: a decade of research. *J. Mater. Chem. C* **11**, 12429–12452 (2023).
23. Bonanni, A., Ambrosi, A., Chua, C. K. & Pumera, M. Oxidation debris in graphene oxide is responsible for its inherent electroactivity. *ACS Nano* **8**, 4197–4204 (2014).
24. Kumar, P. V. *et al.* Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation. *Nat. Chem.* **6**, 151–158 (2014).
25. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
26. Lima, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Org. Electron.* **49**, 165–173 (2017).
27. Lima, A. H. Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica. (2017).
28. Chen, J. *et al.* Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chem. Sci.* **7**, 1874–1881 (2016).
29. de Lima, A. H. *et al.* Origin of optical bandgap fluctuations in graphene oxide. *Eur. Phys. J. B* **93**, 1–13 (2020).

30. Bormashenko, E., Bormashenko, Y. & Frenkel, M. Formation of hierarchical porous films with breath-figures self-assembly performed on oil-lubricated substrates. *Materials (Basel)*. **12**, (2019).
31. Skoog, A. . & Holler, J. . Principios de analise instrumental. *Porto Alegre:Bookman* vol. 5 835 at (2001).
32. Feng, X., Chen, W. & Yan, L. Free-standing dried foam films of graphene oxide for humidity sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **215**, 316–322 (2015).
33. Ghosh, S., Ghosh, R., Guha, P. K. & Bhattacharyya, T. K. Humidity Sensor Based on High Proton Conductivity of Graphene Oxide. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **14**, 931–937 (2015).
34. Carvalho, L. A. de, Andrade, A. R. de & Bueno, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova* **29**, 796–804 (2006).
35. Abujabal, M., Abunahla, H., Mohammad, B. & Alazzam, A. Tunable Switching Behavior of GO-Based Memristors Using Thermal Reduction. *Nanomaterials* **12**, (2022).
36. Du, W. Y. *Resistive, capacitive, inductive, and magnetic sensortechnologies. Resistive, Capacitive, Inductive, and Magnetic Sensor Technologies* (2014). doi:10.1201/b17685.
37. Harrington, D. A. & Van Den Driessche, P. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **56**, 8005–8013 (2011).
38. A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, (2000).
39. Silva, D. L. *et al.* Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. *Carbon N. Y.* **161**, 181–189 (2020).
40. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
41. Dehghani, Z., Ostovari, F. & Sharifi, S. A comparison of the crystal structure and optical properties of reduced graphene oxide and aminated graphene nanosheets for optoelectronic device applications. *Optik (Stuttg)*. **274**, 170551 (2023).
42. 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. *J. Phys. Chem. C* **121**, 20489–20497 (2017).
43. Cançado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at

- different excitation energies. *Nano Lett.* **11**, 3190–3196 (2011).
44. Das, A., Chakraborty, B. & Sood, A. K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.* **31**, 579–584 (2008).
 45. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
 46. Xu, Y. & Fan, Y. Effects of Graphene Oxide Dispersion on Salt-Freezing Resistance of Concrete. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2020**, (2020).
 47. Chua, C. K., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 13453–13459 (2012).
 48. Galande, C. *et al.* Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **1**, 1–5 (2011).
 49. Muncan, J. & Tsenkova, R. Aquaphotomics-From Innovative Knowledge to Integrative Platform in Science and Technology. *Molecules* **24**, (2019).
 50. de Barros, N. G. *et al.* Graphene Oxide: A Comparison of Reduction Methods. *C-Journal Carbon Res.* **9**, (2023).
 51. Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K. & Chakraborty, S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *J. Mater. Res.* **33**, 4113–4122 (2018).
 52. Sharma, N. *et al.* Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes. *Appl. Surf. Sci.* **513**, 145396 (2020).
 53. J. Tauc. Electronic structure and optical properties of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1973).
 54. Eda, G. *et al.* Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv. Mater.* **22**, 505–509 (2010).
 55. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **37**, 129–281 (2002).
 56. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
 57. Milovanov, Y. S. *et al.* Influence of Gas Adsorption on the Impedance of Graphene Oxide. *2019 IEEE 39th Int. Conf. Electron. Nanotechnology, ELNANO 2019 - Proc.* 155–158 (2019) doi:10.1109/ELNANO.2019.8783946.