



Universidade de Brasília

**FACULDADE UnB PLANALTINA
LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS**

**Síntese e caracterização do composto
GO-H₃BO₃ e aplicação em olfação
impedimétrica de sensor único**

**AUTOR: Eudes Junior Passos de Sousa
ORIENTADOR: Mauro Francisco Pinheiro da Silva**

**Planaltina – DF
2020**



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA
LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS

Síntese e caracterização do composto GO-H₃BO₃ e aplicação em olfação impedimétrica de sensor único

AUTOR: Eudes Junior Passos de Sousa
ORIENTADOR: Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais, pela Faculdade UnB Planaltina, sob a orientação da Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva.

Planaltina – DF
2020

Síntese e caracterização do composto GO-H₃BO₃ e aplicação em olfação impedimétrica de sensor único.

RESUMO

O presente estudo mostra a síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e seu compósito com ácido bórico (GO-HBO). Seus filmes foram aplicados na olfação impedimétrica de multifrequencial com sensor único, operando em um ambiente de alta umidade para diagnósticos de respiração humana. A caracterização do compósito GO-HBO e do GO puro foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de impedância (IS), análise estrutural: XRD, Raman e análise elementar: espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e termogravimetria (TG). A determinação das assinaturas eletrônicas da água e de soluções aquosas de etanol ou acetona, na faixa de 80-640 ppm, foi realizada. Para isso, um único sensor foi interrogado sequencialmente com cinco frequências diferentes, dentro de um sistema headspace. A matriz de valores, de impedância, capacitância e ângulo de fase, foi analisada usando estatísticas multivariadas de PCA. O desempenho diferencial de ambos os materiais foi discutido com base nas propriedades estruturais e elétricas. Apesar da natureza de prova de conceito deste estudo, o conjunto de seus resultados contribui para o desenvolvimento de materiais para olfato de sensor único.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo para obtenção do óxido de grafeno.

Figura 2 - Formação de dióxido de manganês (Mn_2O_7) a partir de $KMnO_4$ na presença de ácido forte (KR Koch e PF Krause, J. Chem. Ed., 1982)

Figura 3 - Resumo de vários modelos estruturais mais antigos do GO (T. Szabo, O. Berkesi et al., 2006).

Figura 4 - Variações do modelo de Lerf-Klinowski indicando ambiguidade em relação à presença (superior, adaptada de A. Lerf, H. He et al., 1998) ou ausência (inferior, adaptada de AM Rodriguez e PSV Jimenez, Carbon ., 1986) de ácidos carboxílicos na periferia do plano basal das plaquetas gráficas de IR.

Figura 5 - Estrutura do GO proposta por Dékány e colaboradores (T. Szabo, O. Berkesi et al., 2006).

Figura 6 - Imagens digitais do GO preparado, dispersas em água e 13 solventes orgânicos por ultrassom (1 h). Topo: dispersões imediatamente após sonicação. Fundo: dispersões 3 semanas após sonicação . A cor amarela da amostra de o- xileno é devido ao próprio solvente (DW Boukhvalov e MI Katsnelson., 2008).

Figura 7 - Uma via de reação proposta para redução de epóxido pela hidrazina (adaptada de Y. Si e ET Samulskiet., 2007).

Figura 8 - (A) Filme de oxido de grafeno sobre uma placa backelite com contato de cobre sendo irradiado com um laser de continuo de 1500 W por comunicação de um computador. B) Como mostra na figura a coloração da película de oxido de grafeno muda ao ser irradiado pelo laser continuo.

Figura 9 - Mecanismo fototérmico de GO redução via hotspots

Figura 10 - Montagem experimental do sistema de olfação multi-frequencial de eletrodo único.

Figura 11 - Gráfico de dispersão acima e loading abaixo utilizado o eletrodo de duas camadas de GO para as amostras apontadas no gráfico.

Figura 12 - Gráfico de dispersão acima e gráfico de loadings para as amostras apontadas na figura.

Tabela 1- Volumes de etanol ou acetona adicionados a 1 L de água para medidas head - Space.

SUMÁRIO

Introdução	7
1.1. Grafeno.....	7
1.2. Óxido de grafeno.....	7
1.3. Sensores	8
1.3.1 Sensor de Impedância	9
1.3.2 Condutância	9
2. Proposta	9
3. Objetivos	10
4. Síntese e caracterização do óxido de grafeno.....	10
4.1. Abordagens sintéticas.....	10
4.2. Características estruturais.....	13
5. Reatividade química	16
5.1. Redução	16
5.1.2. Redução termicamente mediada.	18
5.1.3. Redução eletroquímica.....	18
5.1.4. Redução Foto-térmica (laser)	19
6. Metodologia.....	20
6.1. Materias.....	20
6.1.3. Síntese do óxido de grafeno	20
6.1.4. Preparação de dispersão óxido de grafeno.....	21
6.1.5. Dopagem da solução de óxido de grafeno.....	21
6.1.6. Deposição de filmes de óxido de grafeno e oxido de grafeno dopado com H₃BO₃.	21
6.1.7. Sistema head-space para medidas olfativas	22
6.1.8. Medidas olfativas impedimétricas multi-frequenciais com sensor único.....	23
6.1.9, Análise estatística utilizando o método de análise de componentes principais (PCA).	23
7. Resultados	24
8. Conclusões.....	27
9. Referências.	28

1. INTRODUÇÃO

1.1. Grafeno

O grafeno (/ 'græfi:n /) é um alótropo de carbono na forma de uma única camada de átomos em uma estrutura hexagonal bidimensional na qual um átomo forma cada vértice. É o elemento estrutural básico de outros alótropos, incluindo grafite, carvão, nanotubos de carbono e fulerenos. Também pode ser considerado uma molécula aromática indefinidamente grande, o caso final da família de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos planos. A monocamada de grafeno havia sido explorada teoricamente pelo pesquisador PR Wallace no ano de 1947. Foi isolada em 2004 pela primeira vez, pelo grupo de pesquisa de Konstantin Novoselov e Andre Geim utilizando o método de esfoliação por Scott-tape. No entanto, devido a difícil escalagem para produção industrial com o método original, novas rotas de síntese têm sido desenvolvidas, a saber: deposição por vapor químico, síntese eletroquímica, dissolução de grafite em sais fundidos (Kamali, D.J.Fray., 2015) esfoliação do grafite por ultrassom (Hernandez, Y et al., 2008) e por líquidos altamente turbulentos (Kusmartsev, F. V et al., 2014), redução química do óxido de grafite (Eigler, S et al., 2013), redução hidrotérmica do óxido de grafite.(Journal of Dispersion Science and Technology.) , redução fototérmica do óxido de grafite (Cote, Laura J et al., 2009), entre outras menos importantes.

Entre suas características inusitadas, o grafeno mostra o comportamento de semicondutores com band-gap igual à zero, alta mobilidade de portadores de carga em um regime quase balístico. Sua alta condutividade térmica e módulo de elasticidade, com quase total transparência à luz visível, conferem ao grafeno o status de um material muito promissor para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares.

1.2. Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é de extremo interesse tecnológico devido aos métodos de obtenção baratos, simples e de fácil processamento. Ele é obtido a partir da oxidação do grafite em meio ácido. Este, depois de oxidado, gera o ácido grafítico (GO) que possui as funcionalidades de álcool, carbonila e carboxila ligadas quimicamente às folhas monoatômicas de carbono. Depois de esfoliado em ultrassom de baixa potência, folhas isoladas de óxido de grafeno são obtidas. O carbono neste material possui configurações

sp^3 e sp^2 na mesma folha. Isso torna o material dielétrico, necessitando de uma etapa de redução para melhoria de suas propriedades elétricas. O material, porém, não mais retoma às propriedades do grafeno puro, mesmo após esta etapa.

Isso deu origem a novas linhas de pesquisa divergentes das do grafeno ideal. Das quais citam-se: vidros condutores, eletrodos para baterias de íons lítio, supercapacitores, coletores de corrente em dispositivos elétricos, materiais trocadores de íon, membranas para a purificação de água, entre outras.

Três principais métodos levam à obtenção de óxido de grafeno de alta qualidade. A saber: método de Brodie, método de Staundenmaier e método de Hummers (Figura 1).

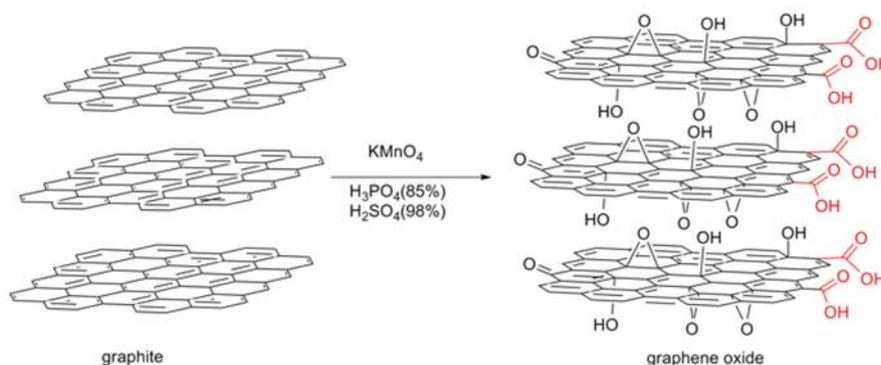


Figura 1- Representação esquemática do processo para obtenção do óxido de grafeno

1.3. Sensores

Um sensor químico é um dispositivo de reconhecimento de substâncias químicas. Consiste em duas partes intimamente acopladas; uma camada de reconhecimento, que nesse trabalho trata-se do óxido de grafeno e seu composto com ácido bórico (H_3BO_3), e uma físico-química do transdutor que converte um sinal químico a um eletrônico. O transdutor físico-químico está tipicamente em contato íntimo e controlado com a camada de reconhecimento. Como resultado da presença e ação de agentes químicos do analito (alvo de interesse), uma alteração físico-química é produzida sob a camada de reconhecimento, medida pelo transdutor físico-químico, produzindo um sinal proporcional à concentração do analito. (-Wang, J.,_2008) O

transdutor físico-químico pode ser eletroquímico, óptico, eletrônico, gravimétrico, piroelétrico ou piezoelétrico. Com base no tipo de transdutor, os sensores podem ser classificados conforme mostrado no bojo desta pesquisa.

1.3.1 Sensor de Impedimétrico

Envolve a medição de alterações resistivas e capacitivas causadas por um evento de reconhecimento. Normalmente, um pequeno estímulo elétrico senoidal de amplitude moderada é aplicado, fazendo com que a corrente flua através do sensor. A frequência é variada em uma faixa para obter o espectro de impedância. Os componentes resistivos e capacitivos da impedância são determinados a partir das respostas de corrente em fase e fora de fase respectivamente. Uma tensão é aplicada e a corrente é medida. A impedância interfacial entre o eletrodo e o analito muda como resultado da interação do analito à camada sensível. Um analisador de impedância pode ser usado para controlar e aplicar o estímulo, bem como medir as alterações de impedância.

1.3.2 Sensor Condutimétrico

A detecção por condutância envolve medir a alteração nas propriedades condutoras da solução de amostra ou de um meio. A reação entre o sensor e o analito altera a concentração das espécies iônicas, levando a uma alteração na condutividade elétrica no fluxo de corrente.

2. PROPOSTA

Este trabalho trata da síntese e caracterização de compósitos entre óxido de grafeno e ácido bórico para aplicações sensoriais olfativas com um único eletrodo.

Montar e testar os sensores, para medir em soluções gasosas de acetona e álcool diferentes solventes, utilizando câmara sensorial, com o intuito de identificar e avaliar as características sensoriais dos filmes reduzidos para soluções aquosas em acetona e etanol.

3. OBJETIVOS

Este trabalho trata da síntese e caracterização de compósitos entre óxido de grafeno e ácido bórico para fabricação de sensores e aplicações sensoriais olfativas com um único eletrodo, para determinação e quantificação de etanol e acetona em head-space de solução aquosa.

Esses objetivos estão alinhados com o projeto do Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva de desenvolvimento de sensores inespecíficos para diagnósticos não invasivos a partir da análise de vapores da respiração humana.

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

4.1 Abordagens sintéticas

Entende-se que o grafeno é um material relativamente novo, com diversas possibilidades de aplicações (A. K. Geim e K. S. Novoselov., 2007). O óxido de grafeno já era motivo de pesquisa há algum tempo (H.-P. Boehm e E. Stumpp., 2007), porém em 1859 um britânico chamado Brodie estava investigando a estrutura do grafite, explorando a reatividade do grafite em flocos. Dentre essas investigações ele examinou a reação entre o clorato de potássio ($KClO_3$), uma pasta de grafite em ácido nítrico (HNO_3) (B. C. Brodie., 1859). Brodie concluiu que o material era composto por carbono, hidrogênio e oxigênio, que resultaria em um aumento de massa do grafite. Brodie isolou alguns cristais desse material. Após sucessivos tratamentos oxidativos resultaram em um aumento significativo de oxigênio, chegando ao limite após 4 sucessivas reações. Ele notou que o material era dispersível em água, mas não em meio ácido, então ele decidiu denominar o material como “ácido gráfico”.

Após o aquecimento a uma temperatura de $220^\circ C$, a composição C:H:O deste o material foi alterado, juntamente com uma perda de ácido carbônico e "óxido carbônico".

Ao longo de seus estudos, Brodie se manteve interessado sobre a fórmula molecular do grafite e seu peso molecular, enfim ele determinou o peso 33: dizendo “*Essa forma de carbono deve ser caracterizada por um nome marcando-o como um elemento distinto. Proponho denominá-lo Graphon.* ”, um nome dado por Brodie ao carbono na forma de grafite, que ele supôs representar um radical peculiar, capaz de

produzir ácido grafítico, enquanto o carbono amorfo e o diamante não produzem um produto semelhante. Após quase 150 anos, o grafeno passou a ser grande motivo de pesquisa entre os físicos e químicos.

Porém Brodie estava equivocado em sua pesquisa por uma fórmula molecular discreta para grafite, e a natureza indefinida desse será discutida mais detalhadamente posteriormente. Cerca de 40 anos após a descoberta de Brodie em relação à capacidade de oxidar grafite, L. Staudenmaier aperfeiçoou a técnica de Brodie, por adição do clorato em múltiplas frações ao longo do curso da reação, com ácido sulfúrico concentrado, para que a acidez da mistura aumente, e não em uma única adição, como Brodie tinha realizado anteriormente. Essa mudança foi bastante significativa no processo, resultando um grande aumento na oxidação, similar à abordagem de oxidação múltipla de Brodie, porém com um desempenho a mais. Após 60 anos Staudenmaier, Hummers e Offeman desenvolveram um método de oxidação alternado, reagindo grafite com uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), chegando novamente a níveis similares de oxidação (W. S. Hummers e R. E. Offeman., 1958). Embora outros tenham desenvolvido métodos semelhantes, esses três métodos captam os principais cursos para a formação de GO. Salienta-se que, desde então, foi demonstrado que os produtos dessas reações apresentam algumas variações que desentendem dos oxidantes utilizados, do grafite e as condições de reação. Levando em conta à falta de entendimento sobre os mecanismos envolvidos nesses processos, é apropriado levar em consideração exemplos das reatividades desses produtos químicos em outros sistemas mais simples de serem estudados. A utilização do KClO e ácido nítrico concentrado é um método que Brodie e Staudenmaier usam e que serão tratadas em conjunto.

O ácido nítrico é um agente oxidante comum que reage de forma intensa com superfícies de carbono aromáticas, incluindo nano tubos de carbono (Lakshminarayanan et al., 2004; N. Zhang et al 2008)

Como consequência dessa reação se formam várias espécies, contendo óxidos, cetonas, carboxilas e lactonas.

Oxidações realizadas por HNO_3 resultam na liberação de gases de coloração amarela compostos por NO_2 e/ou N_2O_4 (F. A. Cotton *et al.* , 2004). Da mesma forma, o clorato de potássio (KClO_3) é um forte agente oxidante, proporcionando uma das condições de oxidação mais fortes conhecidas na época. Ele atua como fonte *in situ* de oxigênio molecular.

O método Hummers usa uma combinação de permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Embora o permanganato seja um oxidante geralmente usado (*por exemplo*, di-hidroxições), a espécie ativa é, de fato, o epóxido de diamanganês (Figura 2). Este óleo vermelho escuro é formado a partir da reação do permanganato de potássio com ácido sulfúrico. O epóxido bi-metálico é muito mais reativo que seu equivalente monometálico de tetraóxido e é conhecido por detonar quando aquecido a temperaturas superiores a 55 °C ou quando colocado em contato com compostos orgânicos (K. R. Koch e P. F. Krause., 1982; A. Simon *et al.* , 1987).

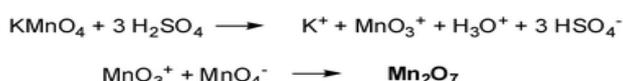


Figura 2- Formação de dióxido de manganês (Mn_2O_7) a partir de KMnO_4 na presença de ácido forte (KR Koch e PF Krause, *J. Chem. Ed.*, 1982)

Foi demonstrado a capacidade do Mn_2O_7 oxidar preferencialmente ligações duplas alifáticas em detrimento de duplas aromáticas, o que pode ter implicações importantes para a estrutura da grafite e as vias de reação que ocorrem durante a oxidação (Trömel e M. Russ., 1987):

O grafite em flocos é mais comumente utilizado como material de partida. Ele ocorre naturalmente e é purificado para remover a contaminação heteroatômica (M. Wissler., 2006). Como tal, contém numerosos defeitos localizados em sua estrutura π que podem servir como pontos de semente para o processo de oxidação. Se as observações de Trömel e Russ puderem ser aplicadas à grafite, é não possível ver a oxidação do processo dos sistemas aromáticos, mas os alcenos isolados. A complexidade do grafite em flocos e os defeitos inerentes à sua fonte natural tornam a elucidação de mecanismos de oxidação precisos muito desafiadores, infelizmente. Poucos outros oxidantes foram usados para a formação de GO, embora o reagente de Jones ($\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) seja comumente usado para a formação de grafite expandida, cuja estrutura parcialmente oxidada e intercalada está entre grafite e óxido de grafite (T. Kanmaru *et al.*, 1978).

4.2. Características estruturais

Além dos mecanismos oxidativos, a estrutura química do GO tem sido propósito de debate ao longo dos anos e até hoje ainda não existe um modelo totalmente correto. Existem muitas razões para isso, mas os principais contribuintes são a complexidade do material (incluindo a variabilidade amostra a amostra) devido ao seu caráter amorfo, berthollidico (não estequiométrico) e à falta de técnicas analíticas precisas para caracterizar esses materiais (ou misturas de materiais). Apesar desses obstáculos, um esforço considerável foi direcionado para a compreensão da estrutura do GO, em grande parte com sucesso.

Muitos dos primeiros modelos estruturais do GO propuseram treliças regulares compostas por unidades de repetição discretas. A estrutura de Hofmann e Holst (figura 8) consistia em grupos epóxi espalhados pelos planos basais de grafite, com uma fórmula molecular líquida de C_2O (U. Hofmann e R. Holst., 1939). Ruess propôs uma variação desse modelo em 1946 que incorporou grupos hidroxila no plano basal, responsável pelo teor de hidrogênio do GO (G. Ruess., 1946). O modelo de Ruess a estrutura plano basal também alterada para um sp^3 sistema hibridadas, em vez de o sp^2 modelo hibridado de Hofmann e Holst. O modelo de Ruess ainda assumia uma unidade de repetição, no entanto, onde 1/4 dos ciclohexanos continha epóxidos nas posições 1,3 e eram hidroxilados na posição 4, formando uma estrutura de treliça regular. Isso foi apoiado por Mermoux com base nas semelhanças estruturais observadas com o poli (monofluoreto de carbono), $(CF)_n$ (M. Mermoux., 1991), uma estrutura que implica a formação de ligações C-F através da re-hibridação completa dos planos sp^2 em grafite para estruturas ciclo-hexil sp^3 . Em 1969, Scholz e Boehm sugeriram um modelo que removeu completamente os grupos epóxido e éter, substituindo espécies quinóidas regulares em uma espinha dorsal enrugada (W. Scholz e H. P. Boehm., 1969). Outro modelo notável de Nakajima e Matsuo contava com a suposição de uma estrutura de treliça semelhante ao poli (monofluoreto de dicarbonato), $(C_2F)_n$, que forma um composto de intercalação de grafite (GIC) no estágio 2 (T. Nakajima et al., 1988). Esses indivíduos também deram uma contribuição valiosa para a compreensão da natureza química do GO, propondo um mecanismo gradual para sua formação por meio de três dos procedimentos de oxidação mais comuns (T. Nakajima and Y. Matsuo., 1994)

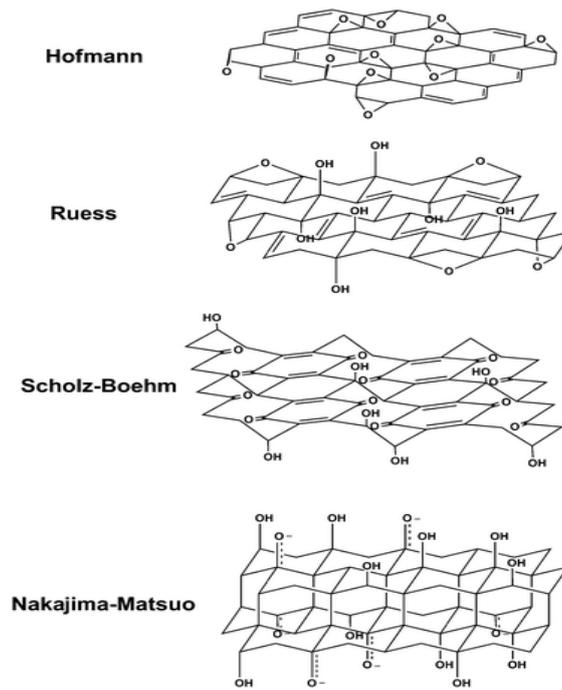


Figura 3 - Resumo de vários modelos estruturais mais antigos do GO (T. Szabo, O. Berkesi et al., 2006).

Os modelos mais recentes de GO rejeitaram o modelo baseado em treliça e se concentraram em uma alternativa amorfa e não estequiométrica. Certamente o modelo de Lerf e Klinowski (figura 4) baseado em ressonância magnética nuclear (RMN) são os mais amplamente citados na literatura contemporânea. Também foi usada espectroscopia para caracterizar o material (A. Lerf and J. Klinowski et al., 1960). Esta foi a primeira vez em campo, pois os modelos anteriores se baseavam principalmente em composição elementar, reatividade e difração de raios-X. Ao preparar uma série de derivados GO, também se conseguiu isolar as características estruturais com base na reatividade do material (A. Lerf et al., 1998).

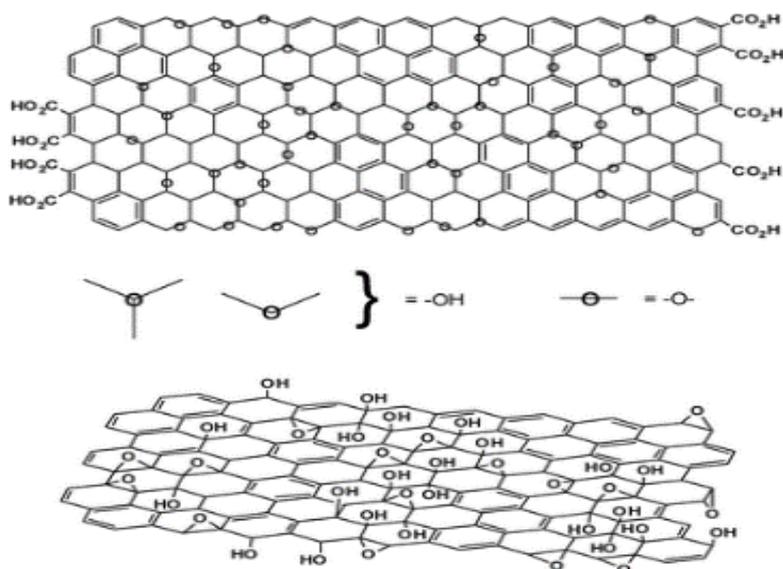


Figura 4 - Variações do modelo de Lerf-Klinowski indicando ambiguidade em relação à presença (superior, adaptada de A. Lerf, H. He et al., 1998) ou ausência (inferior, adaptada de AM Rodriguez e PSV Jimenez, Carbon ., 1986) de ácidos carboxílicos na periferia do plano basal das plaquetas gráficas de IR.

Como Brodie observou em 1859, junto com muitos outros desde então, Lerf e colegas de trabalho observaram a instabilidade térmica do GO. Espectro de RMN do material resultante desapareceu. Eles atribuíram esse sinal à presença de espécies aromáticas e fenólicas. A decomposição térmica (em atmosfera ambiente) a temperaturas mais altas resultou em uma mistura altamente desordenada de vários carbonos gráficas contendo oxigênio que são difíceis de caracterizar.

Uma exceção notável a essa adesão ao modelo de Lerf-Klinowski foi proposta por Dékány e colegas de trabalho (figura 5). O modelo de trabalho Dékány reavivado e atualizados os modelos Ruess e Scholz-Boehm, o que sugeria uma estrutura regular, A reavaliação das características do GO foi feita por métodos químicos como: FTIR, espectroscopia DRIFT, intitulações ácido-base potencio métricas (I. Dekany., 2006).

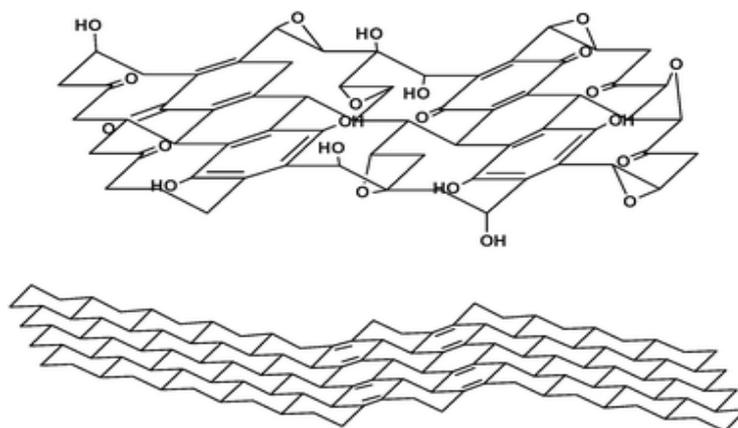


Figura 5 - Estrutura do GO proposta por Dékány e colaboradores (T. Szabo, O. Berkesi et al., 2006).

5. REATIVIDADE QUÍMICA

5.1. Redução

A redução do óxido de grafeno tem o intuito de retirar os grupamentos oxigenados melhorando as propriedades elétricas do material aproximando-o do grafeno. O GO (óxido de grafite) e o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes devido à quebra de suas redes de ligação sp^2 aromáticas. Desse modo, uma das reações mais importantes do óxido de grafeno é a sua redução. O produto desta reação recebeu vários nomes, incluindo: óxido de grafeno reduzido (r-GO), óxido de grafeno quimicamente reduzido (CR_e_GO) e grafeno. Por uma questão de clareza, vamos nos referir ao produto como “óxido de grafeno reduzido”, embora a distinção com grafeno primitivo seja tornada aparente. Os dois são frequentemente confusos, mas as diferenças estruturais podem ser significativas, tornando apropriado o uso de termos separados. (Rodney S. Ruoff et al., 2010)

Até aqui, nos referimos à grafite oxidada como "óxido de grafite" (GO). Este material contém inúmeras funcionalidades de óxido (predominantemente álcoois e epóxidos), mas mantém uma estrutura empilhada semelhante à grafite, embora com espaçamento muito maior. Ao discutir a redução desse material, no entanto, devemos distinguir “óxido de grafeno” de óxido de grafite. Quimicamente, grafeno o óxido é semelhante, se não idêntico, ao GO, mas estruturalmente é muito diferente. Em vez de

ter uma estrutura empilhada, o material é esfoliado em monocamadas ou pilhas de poucas camadas. A funcionalidade de superfície (em meios básicos) enfraquece significativamente as interações plaquetas-plaquetas, devido à sua hidro afinidade. Uma variedade de métodos térmicos e mecânicos podem ser usados para esfoliar o GO em óxido de grafeno, embora sonicar e / ou agitar o GO na água sejam os mais comuns. Sonicar na água ou em meios orgânicos polares, apesar de ser muito mais rápido que a agitação mecânica, tem uma grande desvantagem, pois causa danos substanciais às plaquetas de óxido de grafeno. Em vez de ter um tamanho médio da ordem de vários microns por lado, as dimensões são diminuídas para várias centenas de nanômetros por lado, e o produto contém uma distribuição consideravelmente maior. O próprio processo de oxidação também causa a quebra da estrutura grafítica em fragmentos menores. A máxima dispersibilidade do óxido de grafeno em solução, importante para o processamento e posterior derivatização, depende tanto do solvente quanto da extensão da funcionalização da superfície durante a oxidação (Figura 11); até a presente data, verificou-se que quanto maior a polaridade da superfície, maior a dispersabilidade. As dispersões são tipicamente da ordem de 1 a 4 mg.mL⁻¹ em água. Com base nos estudos AFM de plaquetas de óxido de grafeno coletadas dessas dispersões, acredita-se que a sonicação resulta em esfoliação quase completa do GO (J. I. Paredes et al., 2006).

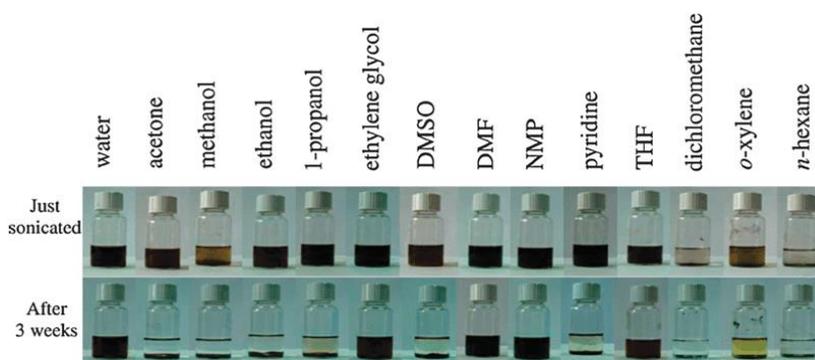


Figura 6 - Imagens do GO preparado, dispersas em água e 13 solventes orgânicos por ultrassom (1 h). Topo: dispersões imediatamente após sonicação. Fundo: dispersões 3 semanas após sonicação . A cor amarela da amostra de o- xileno é devido ao próprio solvente (DW Boukhvalov e MI Katsnelson., 2008).

Para cientistas e engenheiros que tentam usar o grafeno em aplicações de larga escala, como armazenamento de energia, a conversão química de óxido de grafeno é a rota mais óbvia e desejável para grandes quantidades de materiais semelhantes ao grafeno. Esses métodos de redução podem ser alcançados através de vias de redução química, térmica ou eletroquímica. Tudo isso leva a produtos que se parecem com o grafeno primitivo em graus variados particularmente em termos de suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como sua morfologia de superfície.

5.1.2. Redução Termicamente Mediada

A redução química é certamente o método mais comum de reduzir o óxido de grafeno. Foram apresentados resultados sobre a esfoliação térmica e redução de GO. Em vez de usar um redutor químico para remover a funcionalidade do óxido da superfície, é possível criar espécies de óxido de carbono termodinamicamente estáveis aquecendo diretamente o GO em um forno (M. J. McAllister et al., 2007).

Um efeito notável da esfoliação térmica é o dano estrutural causado às plaquetas pela liberação de dióxido de carbono. Aproximadamente 30% da massa do GO é perdida durante o processo de esfoliação, deixando para trás lacunas e defeitos topológicos em todo o plano da redução de plaquetas de óxido de grafeno. Defeitos inevitavelmente afetam as propriedades eletrônicas do produto, diminuindo o comprimento do caminho de transporte balístico e introduzindo locais de dispersão. Apesar desses defeitos estruturais, no entanto, as condutividades foram medidas, indicando redução geral e eficazes restaurações da estrutura eletrônica. Embora não tenham sido estudados até o momento, esses defeitos também podem afetar as propriedades mecânicas do produto, em comparação com uma amostra quimicamente reduzida (R. S. Ruoff et al 2009; J. T. Robinson et al ., 2008)

5.1.3. Redução Eletroquímica

Outro método que se mostra promissor para a redução do óxido de grafeno depende da remoção eletroquímica das funções oxigenadas. (M. Zhou et al., 2009). Em princípio, isso poderia evitar o uso de redutores perigosos (por exemplo, hidrazina) e a necessidade de descartar os subprodutos. Como em muitos dos métodos mencionados, o mecanismo de redução permanece incerto.

5.1.4. Redução Foto-térmica (laser)

Um método simples foi proposto em 2012 por El-Kady e Kaner para redução do óxido de grafeno, em fase sólida, utiliza lasers (figura 13 e 14) de baixa potência para redução sobre substratos flexíveis. Eles utilizaram o sistema LightScribe CD/DVD, presentes em computadores pessoais. O material resultante mostrou extrema qualidade para aplicações em supercapacitores.

Esse método, apesar da qualidade, é lento e pode ser aplicado apenas em áreas reduzidas. Além disso, longos tempos de exposição do GO ao laser ou utilização de laser de mais altas potências em condições ambiente levam a ablação (queima) do material. Desse modo, esse trabalho será conduzido explorando as facilidades oferecidas por redução a laser de óxido de grafeno, para fins sensoriais.

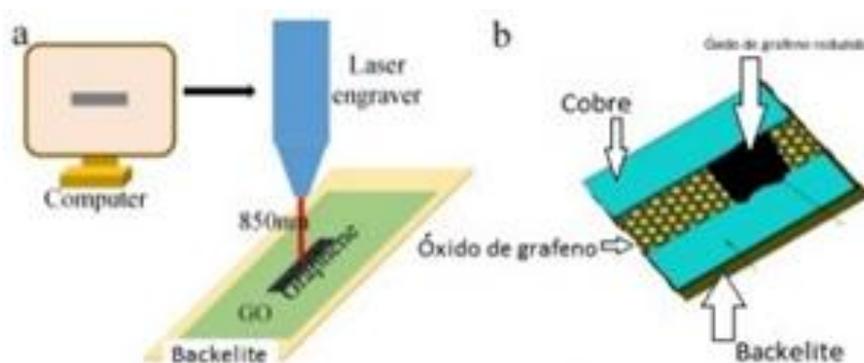


Figura 7 - (A) Filme de óxido de grafeno sobre uma placa bakelite com contato de cobre sendo irradiado com um laser de contínuo de 1500 W por comunicação de um computador. B) Como mostra na figura a coloração da película de óxido de grafeno muda ao ser irradiado pelo laser contínuo.

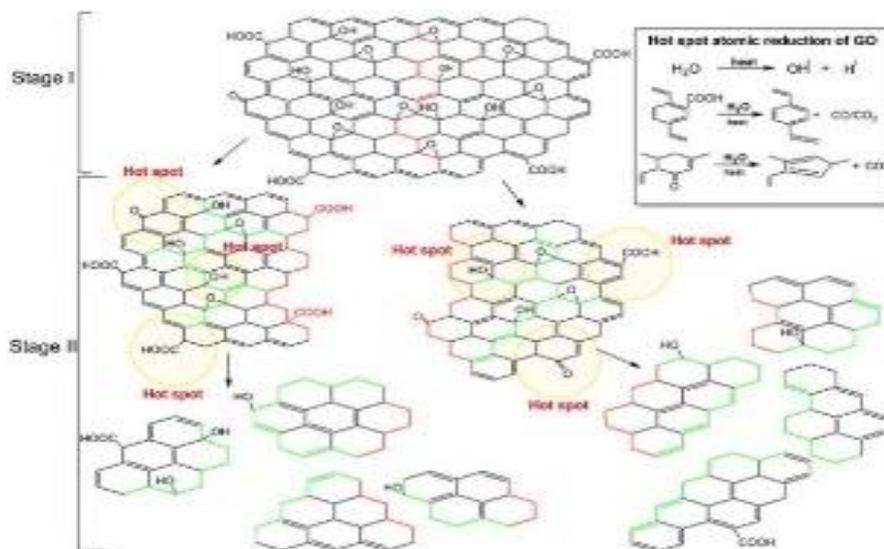


Figura 8 - Mecanismo fototérmico de GO redução via hotspots

6. METODOLOGIA

6.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados água deionizada, ácido sulfúrico concentrado (Vetec), ácido nítrico concentrado (Vetec), Ácido Clorídrico concentrado (Aldrich), clorato de potássio (Aldrich), grafite em flocos de 100 micrômetros (Merk), ácido bórico (Vetec), Álcool 0,789 g.mL⁻³ (Carlo Erba), Acetona 0,790 g.mL⁻³ (Carlo Erba), Hidróxido de amônio 27% (Carlo Erba) Eletrodos Interdigitados de 8 microns de separação.

6.1.2. Instrumentos utilizados

Ponte de impedância Minipa Mx1050, pHmetro digimed, computador pessoal (PC).

6.1.3. Síntese do óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno foi conduzida seguindo o método de Staudenmaeyer (Referência). Para tanto, 5 g gramas de flocos de grafite foram adicionado a uma

solução sulfo-nítrica 3:1 – H₂SO₄-HNO₃) sob vigorosa agitação. Em seguida de hora em hora foi adicionado 0,1 g de KClO₄ durante 72 horas. Após esse período, o pH da mistura foi ajustado para 3 e filtrada em funil analítico. O sólido foi então lavado extensivamente com 3 L de HCl 1M e estocado para posterior utilização. A caracterização do material foi efetuada segundo da (Silva et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04004-3>)

6.1.4. Preparação de dispersão óxido de grafeno

3 g do óxido de grafeno preparado anteriormente foi disperso em 1 L de solução de hidróxido de amônio, pH 10, sob banho de ultrassom de bancada de 60 W. Em seguida. A dispersão foi centrifugada a 3000 rpm, durante 10 minutos. O precipitado foi descartado e o sobrenadante com 1 g.L⁻¹ óxido de grafeno foi estocado.

6.1.5. Dopagem da solução de óxido de grafeno

A dopagem da solução de óxido de grafeno foi preparada por adição de 1 g de H₃BO₃ sob banho de ultrassom 60 W, 2h, rendendo GO- H₃BO₃. A dispersão foi estocada.

6.1.6. Deposição de filmes de óxido de grafeno e óxido de grafeno dopado com H₃BO₃.

Os eletrodos de ouro foram limpos primeiramente com água destilada e, em seguida, pela imersão do eletrodo em solução de ácido sulfúrico e clorato de potássio, mantendo os contatos do eletrodo fora da imersão. Imediatamente após a imersão, o eletrodo foi lavado abundantemente com água deionizada, e mantido sempre úmido com água antes da deposição.

A deposição de filmes de GO e GO-HBO foi realizada manualmente por imersão do eletrodo interdigitados (3.1.1.) na dispersão de 3.4 ou 3.3 por trinta segundos. Em seguida foi retirada manualmente e deixado para secar em estufa a 100 °C, durante 30 segundos. Em seguida, outra deposição foi realizada repetindo o procedimento.

6.1.7. Sistema head-space para medidas olfativas

Os filmes de GO ou GO-HBO, não reduzidos, foram fixos em tampas de recipientes de dois litros e conectado a uma ponte de impedância portátil Minipa MX1050. (Figura 9) Neste recipiente foi adicionado 1 L de água deionizada, configurando um sistema head-space. O sistema foi mantido sob agitação de 120 rpm. A esse sistema foi adicionado álcool ou acetona, segundo a tabela 1, a seguir. Para o cálculo da concentração de etanol ou acetona na solução a ser medida foram utilizados os seguintes cálculos:

$$\text{Equação 1} - C_{ppm} = 1000.000 * \text{Volume (Solvente)} * d(\text{Solvente}) / \text{Massa (água)}$$

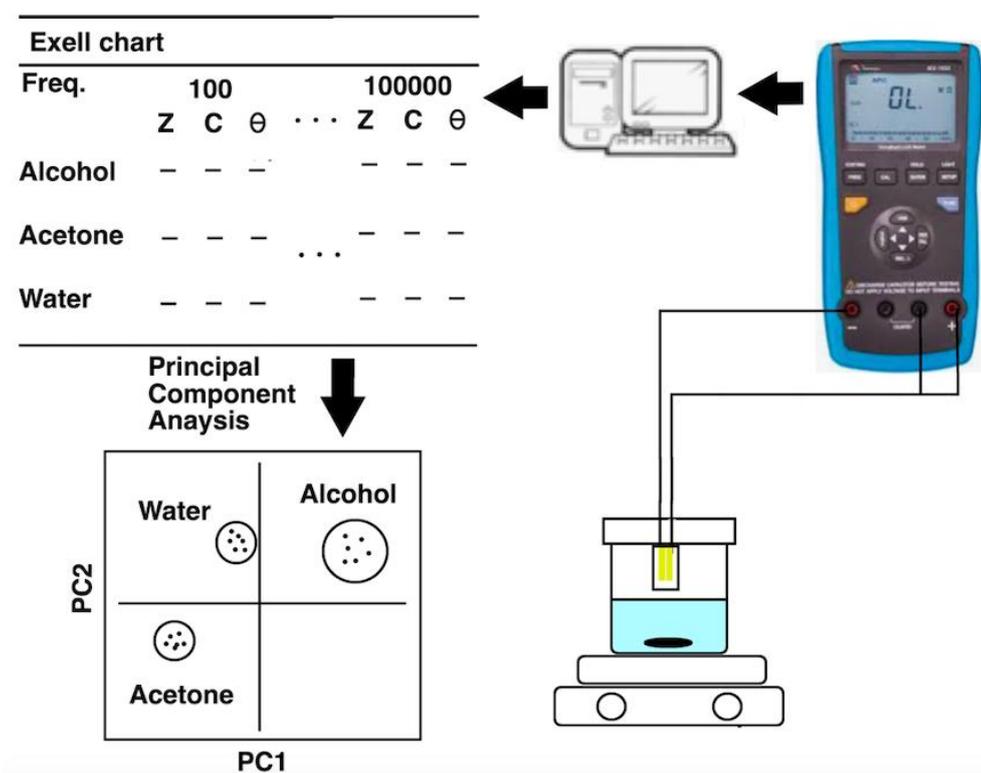


Figura 9 - Montagem experimental do sistema de olfação multi-frequencial de eletrodo único.

Tabela 1- Volumes de etanol ou acetona adicionados a 1 L de água para medidas head -Space.

Volume etanol ou acetona adicionados (mL)	Concentração (ppm)
0,115	80
0,36	250
0,57	400
0,86	600

6.1.8 Medidas olfativas impedimétricas multi-frequenciais com sensor único

Foram conduzidas análises olfativas impedimétricas dos head-spaces de soluções de álcool ou acetona utilizando sensores de GO puro ou de GO-HBO. Para tanto, foram medidos o módulo da resistência, capacitância e ângulo de fase de sensores expostos aos vapores de água, soluções de acetona ou etanol de 80 a 600 ppm , como mostra a tabela 1. Foram utilizadas cinco diferentes frequências de sinal senoidal. A saber: 100, 120, 1.000, 10.000 e 100.000 Hz.

Foram realizadas medidas de cada elemento de impedância e de cada frequência do sensor exposto aos vapores no head space. Neste procedimento, as soluções foram agitadas magneticamente com rotações de 120 rpm. Os resultados foram organizados na forma de tabelas a exemplo da figura 15, acima.

6.1.9 Análise estatística utilizando o método de análise de componentes principais (PCA).

A tabela resultante das medidas descritas no item 6.1.8 foi normalizada dentro de um mesmo grupo de frequências e analisadas com o programa Software wattímetro minipa MX - 1050. A análise foi conduzida no modo de correlação devido às diferenças de grandeza dos valores medidos. Os resultados das análises foram organizados na forma de gráfico de dispersão, no qual os clusters foram circulos com elipses representando 95% de intervalo de confiança. Também foram analisados na forma de projeção das influências de cada elemento de impedância [$|Z|$, C, ângulo de fase (ϕ)] em cada uma das 5 frequências (Loading plot).

7. RESULTADOS

Neste trabalho a síntese e dopagem do GO com H_3BO_3 (GO- H_3BO_3) foram conduzidas assim com a deposição de filmes de ambos os materiais sobre eletrodos interdigitados de ouro. Os filmes se mostraram apropriados para medidas.

As medidas descritas no tem 6.1.8 foram analisadas utilizando o método estatístico de PCA. Este foi utilizado no modo de correlação devido às diferenças de magnitude dos valores dos elementos de impedância medidos.

A figura 16 mostra os resultados das medidas de olfação impedimétricas multi-frequenciais com eletrodo único de óxido de grafeno tratadas pelo método estatístico PCA.

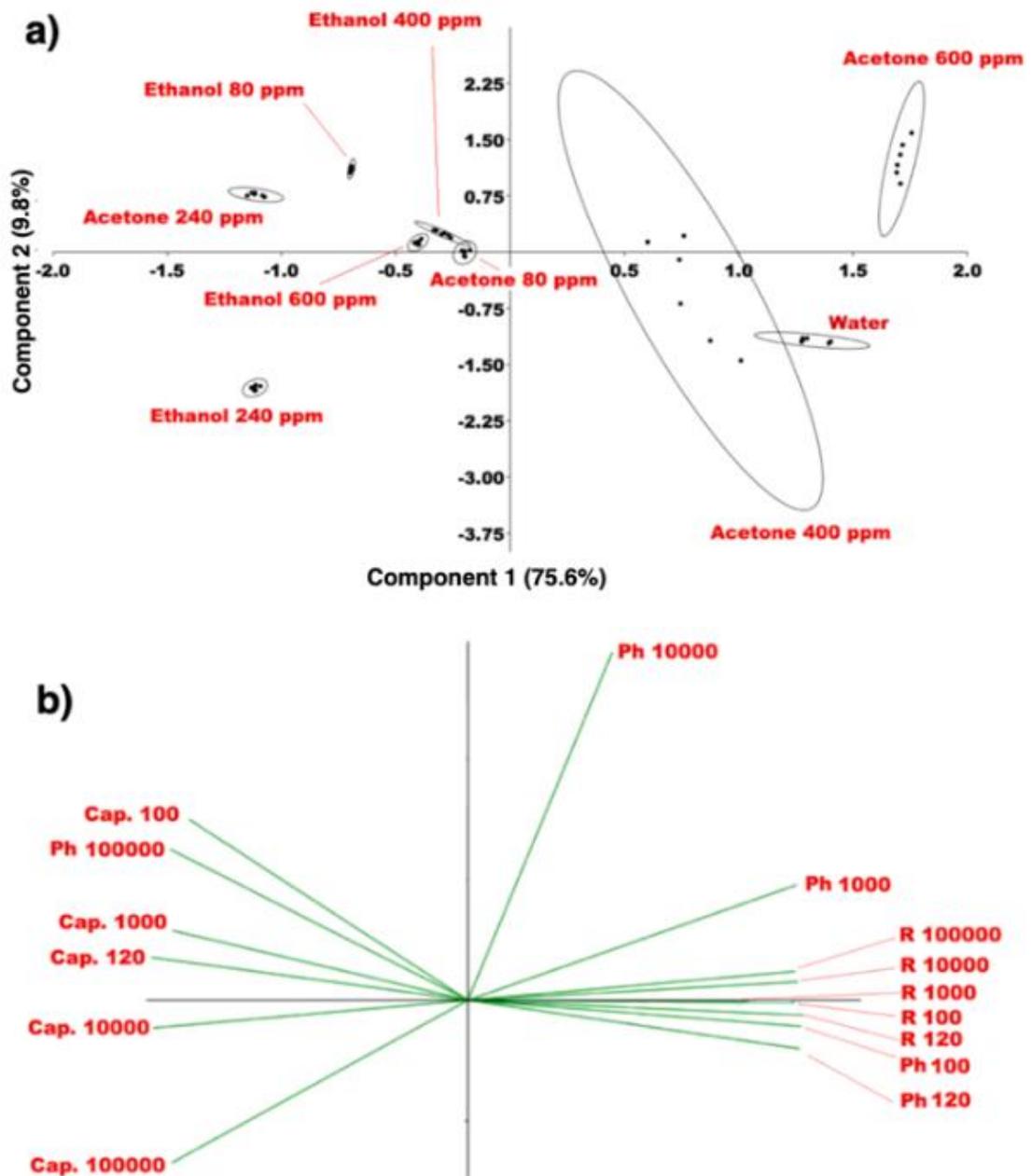


Figura 10 - Gráfico de dispersão acima e loading abaixo utilizado o eletrodo de duas camadas de GO para as amostras apontadas no gráfico.

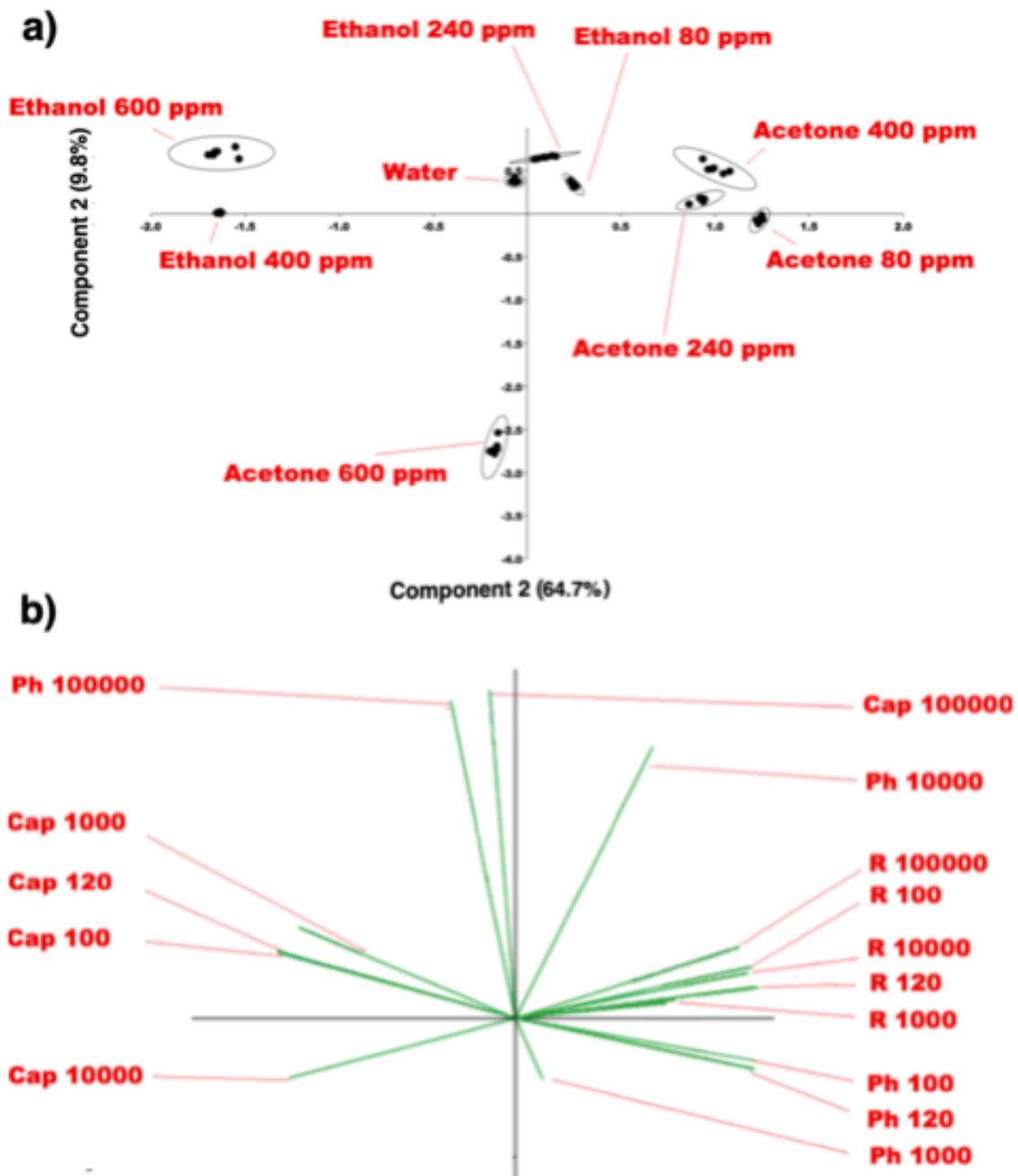


Figura 11 - Gráfico de dispersão acima e gráfico de loadings para as amostras apontadas na figura.

8. CONCLUSÕES

Concluimos que o presente estudo mostra a síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e seu compósito com ácido bórico (GO-HBO). Seus filmes foram aplicados na olfação impedimétrica de multifrequencial com sensor único, operando em um ambiente de alta umidade para diagnósticos de respiração humana. A determinação das assinaturas eletrônicas da água e de soluções aquosas de etanol ou acetona, na faixa de 80-640 ppm, foi realizada. Para isso, um único sensor foi interrogado sequencialmente com cinco frequências diferentes, dentro de um sistema headspace. A matriz de valores, de impedância, capacitância e ângulo de fase, foi analisada usando estatísticas multivariadas de PCA. O desempenho diferencial de ambos os materiais foi discutido com base nas propriedades estruturais e elétricas. Apesar da natureza de prova de conceito deste estudo, o conjunto de seus resultados contribui para o desenvolvimento de materiais para olfato de sensor único.

9. REFERÊNCIAS

A. Lurf, H. He, M. Forster e J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B.*, v.102, p. 4477–4482, 1998

A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs e B. Hettich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* v.26, p. 139–140, 1987

Atson, A. "Beaming into the Dark Corners of the Nuclear Kitchen". *Science.* v. 286, p. 28–31, 1999

Sheridan Bowman. **Radiocarbon Dating** University of California, 1990.

Brown, Tom. Lawrence Livermore National Laboratory: [Carbon Goes Full Circle in the Amazon.](http://lnl.gov/str/march06/brown.html) lnl.gov/str/march06/brown.html, 2006

Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.;

COTE, Laura J.; CRUZ-SILVA, Rodolfo; HUANG, Jiaxing. **Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 11027-11032, 2009.

Carbon – Naturally occurring isotopes. <https://www.webelements.com> Último acesso 08/11/2019

Eigler, S.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Hofmann, P.; Kroener, W.; Geworski, A.; Dotzer, C.; Röckert, M.; Xiao, J.; Papp, C.; Lytken, O.; Steinrück, H.-P.; Müller, P.; Hirsch, A., **Wet Chemical Synthesis of Graphene: Advanced Materials**, 2013

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo e M. Bochmann, **Advanced Inorganic Chemistry**, Wiley India, Singapore, 2004

G. Ruess, *Monatsh. Chem.* v.76, p. 381–417, 1946.

G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu e J. Yao, *J. Phys. Chem. C.* v. 112, p.8192–8195, 2008

Gannes, Leonard Z.; Del Rio, Carlos Martínez; Koch, Paul. "**Natural Abundance Variations in Stable Isotopes and their Potential Uses in Animal Physiological Ecology: Comparative Biochemistry and Physiology –Molecular & Integrative Physiology.**" v. 119, p.725–737, 1998.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. **The rise of graphene.**
In: Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. p.
11-19, 2010

H. He, T. Riedl, A. Lerf e J. Klinowski, J. **Phys. Chem.**, v.100, p.19954–19958, 1996

H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer e U. Hofmann, Z. **Anorg. Allg. Chem.**, v. 316,
p.119–127, 1962

H.-J. Shin, K. K. Sim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K.
Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi e Y. H. Lee, **Adv. Funct. Mater.** v.19, p.1987–1992, 2009

H.-P. Boehm e E. Stumpp, **Carbon**, , v.45, p.1381–1383, 2007.

Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.;
Holland, B.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. **Nature
Nanotechnology : High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of
graphite.** v.3, p.563–568, 2008.

J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso e J. M. D. Tascon, **Langmuir.** v. 24,
p.10560–10564, 2008

J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan e B. H.
Houston, **Nano Lett.** v.8, p.3441–3445, 2008

K. R. Koch e P. F. Krause, J. **Chem.**, v.59, p. 973–974, 1982

Kamali, D.J.Fray. **Nanoscale :Large-scale preparation of graphene by high
temperature insertion of hydrogen into graphite.** v.7 p.11310–11320, 2015.

Kusmartsev, F. V.; Wu, W. M.; Pierpoint, M. P.; Yung, K. C **Application of Graphene
within Optoelectronic Devices and Transistors.** 2014

Libby, W. F. **Radiocarbon dating.** Chicago University Press, 1952

Liquid method: pure graphene production. Disponivel em: <https://phys.org/news/2010-05-liquid-method-pure-graphene-production.html>. Acesso em 11/11/2019

M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M.
Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme e. A. Aksay, **Chem. Mater.** v.19,
p.4396–4404, 2007.

M. Mermoux, Y. Chabre e A. Rousseau, **Carbon.** v.29, p. 469–474, 1991.

M. Trömel e M. Russ, **Angew. Chem.** .v.99, p.1037–1038, 1987.

- M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **J. Power Sources**, v.156, p.142–150, 2006
- M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang e S. Dong, **Chem.** v.15, p.6116–6120, 2009
- MF El-Kady, V Strong, S Dubin, RB Kaner. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. **Science**. v.335, p. 1326-1330, 2012.
- N. Zhang, L.-y. Wang, H. Liu e Q.-K. Cai, **Surf. Interface Anal.**, v.40, p.1190–1194, 2008.
- P. V. Lakshminarayanan, H. Toghiani e C. U. P. Jr, **Carbon**. v.42, p.2433–2442, 2004
- Rad Sadri, K. Zangeneh Kamali, M. Hosseini, Nashrul Zubir, S. N. Kazi, Goodarz Ahmadi, Mahidzal Dahari, N. M. Huang & A. M. Golsheikh (2017) Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanofluids: Hydrothermal assisted technique, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, p. 1302, 2017
- R. S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard e K. Kern, **Adv. Mater.** v.20, p.3050–3053. 2008.
- S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* v.60, p.309–319, 1938.
- S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff, **J. Phys. Chem. C**, v.113, p.15801–15804, 2009
- S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff, **Carbon**.v.45, p.1558–1565, 2007.
- T. Nakajima e Y. Matsuo, **Carbon**, v.32, p.469–475, 1994.
- T. Nakajima, A. Mabuchi e R. Hagiwara, **Carbon**, v.26, p. 357–361, 1988.
- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dekany, **Chem. Mater.**, v.18, p. 2740–2749, 2006.
- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dekany, **Chem. Mater**, v.18, p.2740–2749, 2006
- This Month in Physics History: Discovery of Graphene. **APS News**. v.18 n.9, 2009.
Disponível em: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200910/physicshistory.cfm>
- U. Hofmann e R. Holst. **Chem.** v.72, p.754–771, 1939

Use query for carbon-8. www.barwinski.net/isotopes/query_select.php Último acesso 08/11/2019

W. Scholz e H. P. Boehm, *Z. Chem.*, v. 369, p.327–340, 1969.

Wang, J. *Biossensores eletroquímicos de glicose*. v108 p. 814–825, 2008.

William F, McDonough The composition of the Earth Archived 2011-09-28 at the Wayback Machine in *Majewski, Eugeniusz (2000)*. Earthquake Thermodynamics and Phase Transformation in the Earth's Interior.

X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang e F. Zhang, *Adv. Mater.* v.20, p.4490–4493, 2008.

Y. Si e E. T. Samulski, *Nano Lett.* v.8, p.1679–1682, 2008.

Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang e H.-M. Cheng, *Carbon*. v.47, p.493–499, 2009.