

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL – UFMS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES A PARTIR DE FILMES DE ÓXIDO DE
GRAFENO FOTORREDUZIDOS APLICÁVEIS À LÍNGUA ELETRÔNICA**

CAIO ROCHA NUNES REIS

CAMPO GRANDE

2021

CAIO ROCHA NUNES REIS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR A PARTIR DE FILMES DE ÓXIDO DE
GRAFENO FOTORREDUZIDOS APLICÁVEL À LÍNGUA ELETRÔNICA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade
Federal de Mato Grosso do Sul como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves

Coorientador: Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

CAMPO GRANDE

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a todos os pesquisadores que lutam diariamente para manter a pesquisa e a ciência vivas no país. Agradeço ao povo brasileiro por financiar este e praticamente todos os outros trabalhos científicos produzidos no Brasil!

Agradeço a todos os professores e funcionários do Instituto de Física e de Matemática da UFMS que me forneceram as bases de conhecimento necessárias para concluir este projeto. Agradeço ao pessoal responsável pela manutenção, segurança e limpeza da universidade, por serem a peça fundamental que garante o funcionamento de todo o resto. Muito obrigado!

Agradeço aos meus orientadores Além-Mar e Diego por todo auxílio prestado desde a graduação. Grande parte da minha formação acadêmica foi influenciada pelo trabalho e dedicação dos dois à pesquisa. Ao técnico do LNNA, Flávio, que me salvou inúmeras vezes de diversos perrengues. À Thalita que me ensinou a produzir óxido de grafeno de qualidade, mas que permitiu que eu passasse noites acordado trocando saquinhos de diálise. Agradeço também a todos os colegas de laboratório e do grupo de pesquisa *AND*, cujas trocas de ideia ajudaram na elaboração desta dissertação.

Agradeço à minha mãe e à minha avó, Sirley e Cida, por todo o zelo e incentivo. Muito Obrigado! Agradeço também às minhas tias Silvia, Sirlene, Silvana e Ana, ao meu pai, Claudio e a minha prima, Thaynara, por toda ajuda e encorajamento.

Agradeço às amigas que fiz durante a graduação que frequentemente dão algum sentido a este absurdo que chamamos de vida. Obrigado Mari, Julian, Pablo, Lory, Marcos, John e Thais! Agradeço também à Victória pelo carinho e apoio cedidos durante a primeira etapa desta pesquisa. Aos amigos Chico e Yesley que me ajudaram em alguns momentos da elaboração do algoritmo para o tratamento dos dados em Python.

Muito obrigado a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho!

RESUMO

O desenvolvimento de pesquisas e aplicações tecnológicas baseadas no mecanismo de funcionamento de pelo menos um dos cinco sentidos humanos tem sua origem na década de 1940. Entretanto, apenas a partir da 1993 foi possível desenvolver os primeiros modelos de língua eletrônica: dispositivos inspirados no paladar humano, munidos de sensores com alta seletividade capazes de produzir assinaturas elétricas únicas para cada substância analisada com o auxílio de algum método de análise matemática que facilita o reconhecimento de padrões. Neste trabalho, foi desenvolvido um potencial sensor para língua eletrônica a partir de filmes de óxido de grafeno reduzido via laser e utilização da Análise de Componentes Principais (PCA). Cinco solventes (água- DI, etanol, etilenoglicol, dimetilformamida e acetona) foram utilizados para estudar a eficiência dos sensores e auxiliar na compreensão dos mecanismos físico-químicos envolvidos no processo de transdução. Além dos solventes, os sensores se mostraram eficientes em separar amostras de etanol absoluto e adulterado.

ABSTRACT

The development of research and technological applications that are somehow based on the working mechanism of at least one of the five human senses has its origins in the 1940s. However, it was only after 1993 that it was possible to develop the first models of electronic language: devices inspired by the human taste, equipped with sensors with high selectivity capable of producing unique electrical signatures for each substance analyzed with the help of some mathematical analysis method that facilitates pattern recognition. In this work, a potential sensor for electronic tongue was developed using laser reduced graphene oxide films and the Principal Component Analysis (PCA). Five solvents (DI-water, ethanol, ethylene glycol, dimethylformamide and acetone) were used to study the efficiency of the sensor and help to understand the physical-chemical mechanisms involved in the transduction process. In addition to solvents, the sensors proved to be efficient in separating samples of absolute and adulterated ethanol.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OG	Óxido de Grafeno
OGr	Óxido de Grafeno Reduzido
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> (Análise de Componentes Principais)
DRX	Difração de Raio-X

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ALÓTROPAS DO CARBONO.....	6
FIGURA 2 - OS MÉTODOS DE SÍNTESE DE GRAFENO: A) OXIDAÇÃO E ESFOLIAÇÃO QUÍMICA DO GRAFITE; B) DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SIC; C) DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO; D) ESFOLIAÇÃO MECÂNICA	8
FIGURA 3 - PROCESSO DE OXIDAÇÃO E ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE. HÁ A INSERÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS ENTRE AS CAMADAS DE GRAFENO QUE CONSTITUEM O GRAFITE.	9
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DAS POSSÍVEIS FORMAS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE GRAFENO	10
FIGURA 5 – PROCESSO DE REMOÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS DAS CAMADAS DE OG....	11
FIGURA 6 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO FOTORREDUZIDO EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ENERGIA DO LASER UTILIZADO.	13
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FOTORREDUÇÃO EM UM FILME DE ÓXIDO DE GRAFENO..	13
FIGURA 8 - COMPARAÇÃO ENTRE O MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DO PALADAR HUMANO E O DE UMA LÍNGUA ELETRÔNICA.	15
FIGURA 9 - MÉTODO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS SEPARANDO AMOSTRAS DE VINHO ENVELHECIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS	15
FIGURA 10 - MÉTODO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS SEPARANDO E AGRUPANDO AMOSTRAS DE PESTICIDAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS	16
FIGURA 11 - LÍNGUA ELETRÔNICA COMERCIAL UTILIZADA PARA A AVALIAÇÃO DO SABOR DE ALIMENTOS E REMÉDIOS.	17
FIGURA 12 - GRÁFICO EM 3 DIMENSÕES QUE RELACIONA A QUANTIDADE DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS, O pH E A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE SEIS RIOS DO ESTADO..	18
FIGURA 13 - GRÁFICO DE BARRAS COM A CONTRIBUIÇÃO DE CADA COMPONENTE PARA EXPLICAR O CONJUNTO DE DADOS. A LINHA VERMELHA REPRESENTA A SOMA DAS VARIÂNCIAS EXPLICADAS; CASO OS 4 COMPONENTES SEJAM UTILIZADOS, 100% DA INFORMAÇÃO SERÁ PRESERVADA.	21

FIGURA 14 – GRÁFICO MOSTRA QUE O PC1 É RESPONSÁVEL PELA MAIOR VARIÂNCIA DO SISTEMA E A FORMA COMO OS RIOS PODEM SER AGRUPADOS BASEANDO-SE NAS GRANDEZAS DA TABELA 2.	22
FIGURA 15 - FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO UTILIZADO NESTE TRABALHO.	24
FIGURA 16 - TG E DTG DO ÓXIDO DE GRAFENO UTILIZADO NESTE TRABALHO.	25
FIGURA 17 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO UTILIZADO NESSE TRABALHO... ..	25
FIGURA 18 - DRX DO ÓXIDO DE GRAFENO UTILIZADO NESSE TRABALHO.	26
FIGURA 19 - DOIS GRÁFICOS DE BARRA COM OS VALORES DA TRANSMITÂNCIA DO AR, DE LÂMINA DE VIDRO E DE FILMES DE OG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE FITA KAPTON E DE VIDRO PARA OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 550 NM (LUZ VISÍVEL) E 405 NM (LASER UTILIZADO NESTE TRABALHO).	27
FIGURA 20 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO PARA A PRODUÇÃO EM SÉRIE DOS FILMES DE OG..	28
FIGURA 21 – IMAGENS DO EQUIPAMENTO DESENVOLVIDO PARA A PRODUÇÃO EM SÉRIE DOS FILMES DE OG; A) PERSPECTIVA LATERAL; B) PERSPECTIVA ISOMÉTRICA.....	28
FIGURA 22 – REGISTROS DO MÉTODO DE PINTURA DOS FILMES DE OG; A) INÍCIO DO PROCESSO; B) APÓS 3 H, OS SUBSTRATOS APRESENTAM UMA COLORAÇÃO MAIS ESCURA; C) FILME DE OG APÓS A FINALIZAÇÃO DO PROCESSO.....	29
FIGURA 23 - PROCESSO DE FOTORREDUÇÃO DE FILMES DE OG: A) DESENHO DO PADRÃO A SER IMPRESSO; B) OS DADOS DO PADRÃO SÃO ENVIADOS À GRAVADORA A LASER; C) LOGO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL IMPRESSO NO FILME DE OG..	29
FIGURA 24 - A) PADRÃO DO SENSOR INTERDIGITADO DESENVOLVIDO NO INKSCAPE; B) PADRÃO IMPRESSO PELO MÉTODO A LASER EM UM FILME DE OG.....	30
FIGURA 25 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE REGIÕES DO FILME DE ÓXIDO DE GRAFENO NÃO-REDUZIDO. (IMAGEM COLORIDA ARTIFICIALMENTE).	31
FIGURA 26 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE REGIÕES DO SENSOR QUE EVIDENCIAM AS TRILHAS DE REDUÇÃO NO FILME DE OG GERADAS PELA INTERAÇÃO DO LASER COM O MATERIAL. (IMAGENS COLORIDAS ARTIFICIALMENTE, A ÁREA AZUL REPRESENTA O OG E EM VERMELHO O OGR)..	32
FIGURA 27 - A) DESENHO PARA IMPRESSÃO 3D DA BASE DO PORTA-AMOSTRA, COM ESPAÇO CENTRAL RESERVADO PARA A PLACA-AQUECEDORA; B) DESENHO PARA	

IMPRESSÃO 3D DA PARTE SUPERIOR DO PORTA-AMOSTRA COM AS TRILHAS FEITAS A PARTIR DE FITA DE COBRE PARA A REALIZAÇÃO DO CONTATO ELÉTRICO COM OS SENSORES.	33
FIGURA 28 - PORTA-AMOSTRA DESENVOLVIDO PARA RECEBER OS SENSORES. A) ESPAÇO EM BRANCO COM A CAMADA DE GESSO QUE FUNCIONA COMO ISOLANTE TÉRMICO E FIO DE NÍQUEL-CROMO ENROLADOS EM UMA LÂMINA DE VIDRO PARA SERVIR COMO RESISTÊNCIA ELÉTRICA; B) PARTE SUPERIOR CRIADA EM MDF COM AS FITAS DE COBRE PARA REALIZAR O CONTATO ELÉTRICO COM OS SENSORES; C) PORTA-AMOSTRA PRONTO PARA A COLETA DE DADOS.	34
FIGURA 29 - GOTA DE ÁGUA EM CONTATO COM UM SENSOR DURANTE A COLETA DE DADOS.	35
FIGURA 30 - DINÂMICA DO PROCESSO DE COLETA DE DADOS.	35
FIGURA 31 - REPRESENTAÇÃO DO TRATAMENTO DOS DADOS REALIZADOS EM PYTHON PARA TRANSFORMAR A CURVA DA CORRENTE EM CURVA DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA	36
FIGURA 32 – CURVA DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO SUAVIZADA COM O FILTRO SAVITZ-GOLAY.....	37
FIGURA 33 - CURVA DE RESISTÊNCIA DE UM SENSOR COM AMPLIAÇÃO DOS VALORES DE R QUE ANTECEDERAM O MOMENTO EM QUE O SOLVENTE ENTRA EM CONTATO COM O DISPOSITIVO.....	37
FIGURA 34 - CURVA DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE UM SENSOR CUJOS VALORES DE R QUE ANTECEDEM O MOMENTO EM QUE A SOLUÇÃO ERA GOTEJADA FORAM DESCARTADOS.	38
FIGURA 35 - SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DOS GANHOS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICAS DE 6 SENSORES APÓS ENTRAREM EM CONTATO COM ETANOL.	39
FIGURA 36 - CURVAS DO GANHO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA INICIANDO EM $T = 0$ S E COM A MESMA QUANTIDADE DE VALORES NO EIXO DO TEMPO.....	40
FIGURA 37 - FILMES DE OG OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE FILTRAÇÃO À VÁCUO: A) FILME DE OG SOBRE MEMBRANA DE CELULOSE; B) FILME DE OG SOBRE MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE.	41
FIGURA 38 - A POTÊNCIA DO LASER VARIAVA DE ACORDO COM O SUBSTRATO: PARA A MEMBRANA DE 1,25 MM, UTILIZOU-SE 80% DA POTÊNCIA MÁXIMA; PARA A	

MEMBRANA CUJOS POROS SÃO 0,25 MM, USOU-SE APENAS 45% DA POTÊNCIA MÁXIMA.....	41
FIGURA 39 - PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DO FILME DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA FITA KAPTON A PARTIR DA DISSOLUÇÃO UMA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE EM ACETONA.	42
FIGURA 40 - RELAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS FILMES DE OG FOTORREDUZIDOS COM A VELOCIDADE DE PASSO DA GRAVADORA A LASER. PARA ESSE GRÁFICO, FOI UTILIZADO 100% DA POTÊNCIA DO LASER. NOTA-SE UMA TENDÊNCIA LINEAR DA ENTRE AS DUAS GRANDEZAS.....	43
FIGURA 41 - RELAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS FILMES DE OG FOTORREDUZIDOS COM A POTÊNCIA DO LASER. PARA ESSE GRÁFICO, FOI ADOTADA A VELOCIDADE DE 50 MM/MIN COMO VELOCIDADE DE PASSO.	44
FIGURA 42 – LARGURA DAS LINHAS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA. FONTE: PRÓPRIO AUTOR.	44
FIGURA 43 – IMAGENS QUE SERVIRAM DE REFERÊNCIA PARA CALCULAR AS LARGURAS DAS LINHAS DESENHADAS PELO LASER NOS FILMES DE OG..	45
FIGURA 44 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A FOTORREDUÇÃO DOS SENSORES.	45
FIGURA 45 – MAPA DE TEMPERATURA DOS ESPAÇOS DO PORTA-AMOSTRA RESERVADOS PARA OS SENSORES	46
FIGURA 46 - RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE UM SENSOR A MEDIDA QUE É SUBMETIDO A UM AUMENTO DA TEMPERATURA.....	47
FIGURA 47 – DEPENDÊNCIA DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DO SENSOR EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.	48
FIGURA 48 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE UM SENSOR SUBMETIDO A UMA TEMPERATURA CONSTANTE DE 90 °C DURANTE 1 HORA.....	48
FIGURA 49 - GANHOS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS SENSORES QUANDO EM CONTATO COM OS SOLVENTES.	49
FIGURA 50 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE DADOS DO GANHO DE RESISTÊNCIA DOS SENSORES PARA 5 SOLVENTES.	50
FIGURA 51 – GANHOS DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DURANTE O INTERVALO DE TEMPO DE 0 A 75 SEGUNDOS.	51
FIGURA 52 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DE DADOS DO GANHO DE RESISTÊNCIA DOS SENSORES PARA 5 SOLVENTES.	52

FIGURA 53 - GANHOS DE RESISTÊNCIA DO ETANOL ABSOLUTO E ETANOL ADULTERADO.	53
FIGURA 54 - PCA DAS CURVAS DE ETANOL ABSOLUTO E ETANOL ADULTERADO.	53
FIGURA 55 - ESQUEMA PARA DETERMINAR A LARGURA DA CURVA DO GANHO DE RESISTÊNCIA DOS SENSORES.	54
FIGURA 56 – RELAÇÃO DA LARGURA DA CURVA EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA DOS SOLVENTES ANALISADOS..	55
FIGURA 57 - RELAÇÃO ENTRE CALOR ESPECÍFICO E TEMPO NECESSÁRIO PARA ALCANÇAR O PONTO MÁXIMO DO GANHO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA. FONTE:	56
FIGURA 58 – RELAÇÃO ENTRE OS GANHOS MÁXIMOS E A TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DOS SOLVENTES ANALISADOS..	56
FIGURA 59 – COEFICIENTE ANGULAR DA RETA QUE LIGA A ORIGEM AO PONTO MÁXIMO DA CURVA PARA OS GANHOS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.	57
FIGURA 60 - RELAÇÃO ENTRE O COEFICIENTE ANGULAR DA RETA QUE LIGA A ORIGEM AO PONTO MÁXIMO DO GANHO DE RESISTÊNCIA DE CADA SOLVENTE.....	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO TEÓRICA	6
3.1. Carbono e alotropia	6
3.2. Grafeno.....	7
3.3. Óxido de Grafeno	8
3.4. Fotorredução do Óxido de Grafeno.....	10
3.5. Sensores e Língua Eletrônica	13
3.6. Análise PCA.....	17
4. METODOLOGIA.....	23
4.1. Óxido de Grafeno (OG)	23
4.1.1. Síntese do OG	23
4.1.2. Caracterização do OG.....	23
4.2. Criação do Sensor	26
4.2.1. Tinta de OG	26
4.2.2. Produção do filme de OG	27
4.2.3. Processo de Fotorredução	29
4.2.4. Análise da Superfície Através da Microscopia Eletrônica de Varredura	30
4.2.5. Coleta de Dados	33
4.2.6. Análise e tratamento dos dados	36
5. RESULTADOS	41
5.1. Otimização dos Sensores.....	41
5.2. Análise de solventes.....	49
5.2. Análise de etanol e etanol adulterado.....	53
5.3. Mecanismos de transdução	54
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	59

APÊNDICE A –SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	60
APÊNDICE B – ALGORÍTIMOS PARA O TRATAMENTO DOS DADOS	62
CÁLCULO DO GANHO	62
CÁLCULO DO PCA PARA OS SOLVENTES (160 PONTOS).....	64
REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

O ser humano dispõe de cinco sentidos com os quais ele se relaciona com o mundo exterior: tato, visão, audição, olfato e paladar. São eles que possibilitam a captação de imagens, a percepção de sons e formas e, o reconhecimento de odores e sabores. Trabalhando em conjunto, garantiram à humanidade a capacidade de se adaptar e sobreviver.

Em linhas gerais, o mecanismo de funcionamento dos cinco sentidos é basicamente o mesmo: receptores sensoriais (quimiorreceptores, fotorreceptores e mecanorreceptores) reagem à estímulos externos, transformando-os em sinais elétricos que são enviados ao cérebro por meio de impulsos nervosos.

Diante da compreensão básica desse mecanismo de funcionamento, em 1943, os pesquisadores Warren e Walter propuseram um trabalho teórico e pioneiro [1] que criava as bases para o desenvolvimento de um “cérebro eletrônico” a partir da tentativa de representar matematicamente os processos envolvidos nas sensações e interações da rede neural dos seres-humanos. O primeiro resultado prático desse estudo foi o nariz eletrônico, criado em 1982, numa tentativa de simular o sistema olfativo dos mamíferos [2]. Em 1995, visando a rápida detecção de baixas concentrações de metais iônicos em soluções aquosas, os pesquisadores da Universidade de São Petersburgo desenvolveram o primeiro modelo de língua eletrônica norteadado pelo paladar humano [3].

Portanto, nota-se que essa linha de pesquisa que se propõe a simular as sensações humanas almejando aplicações tecnológicas não é recente. O número e a qualidade dos trabalhos publicados nessa área vêm aumentando à medida que novos sensores (receptores/transdutores) e métodos sofisticados de análise matemática são desenvolvidos.

Desse modo, o trabalho elaborado nesta dissertação caminha em direção ao estudo e ao desenvolvimento de sensores, juntamente com a aplicação do método de Análise de Componentes Principais (ferramenta matemática que analisa um conjunto de multivariáveis, evidenciando as correlações entre tais variáveis), visando a criação das bases para o desenvolvimento de uma possível língua eletrônica de baixo-custo e alta eficiência.

O material utilizado para a fabricação dos sensores foi óxido de grafeno, sintetizado no Laboratório de Nanotecnologia e Nanomateriais Aplicados (LNNA) pelo nosso grupo

de pesquisa *Applied Nanomaterials & Devices* (AND). O material foi obtido a partir do processo de oxidação e esfoliação química do grafite e posteriormente foi utilizado para a formação de filmes de óxidos de grafeno através do método de *spray-coating*. Para tornar o processo de produção escalonável, foi desenvolvido um equipamento dotado de uma esteira aquecida onde os substratos eram alocados para a deposição da tinta de óxido de grafeno (OG). Os filmes foram reduzidos via a laser com padrões de redução pré-definidos. Para a coleta de dados, utilizou-se um *source-meter* que registrava a variação da corrente elétrica do sensor quando a gota de um líquido entrava em contato com a superfície do dispositivo, gerando uma espécie de impressão digital para cada substância analisada.

Neste trabalho foi possível analisar o comportamento do sensor quando em contato com cinco solventes: água-DI, etanol, acetona, dimetilformamida e etilenoglicol. Com o auxílio do PCA, o dispositivo se mostrou eficiente na distinção dessas soluções e ainda permitiu compreender os possíveis mecanismos envolvidos no processo de transdução, evidenciando a dominância de parâmetros termodinâmicos. Além disso, como resultado prático, foi possível distinguir soluções de etanol absoluto e etanol adulterado.

2. OBJETIVOS

- Desenvolver um sensor a base de óxido de grafeno fotorreduzido por uma gravadora a laser;
- Realizar testes com diferentes líquidos e avaliar a sensibilidade e seletividade do sensor usando análise multivariada.

3. REVISÃO TEÓRICA

3.1. Carbono e alotropia

Sabe-se que o carbono é um dos elementos químicos mais abundantes do universo e é o principal responsável pela vida na Terra [4]. Uma propriedade muito importante desse elemento é a chamada alotropia: capacidade de formar diversos materiais constituídos do mesmo elemento, porém com diferentes disposições estruturais, devido à hibridização dos orbitais moleculares [5].

A distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, ou seja, apresenta seis elétrons. Sendo os elétrons do estado 1s os mais próximos do núcleo. Já os outros dois orbitais apresentam os chamados elétrons de valência, cuja ligação com o núcleo é mais fraca. E são esses dois orbitais que conferem ao carbono a capacidade de hibridizar, isto é, criar três formas de ligações covalentes, denominadas sp , sp^2 e sp^3 .

Em virtude dessa propriedade alotrópica, o carbono é capaz de formar inúmeros materiais com características completamente distintas. Como por exemplo: o diamante, o grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno (Figura 1) [6].

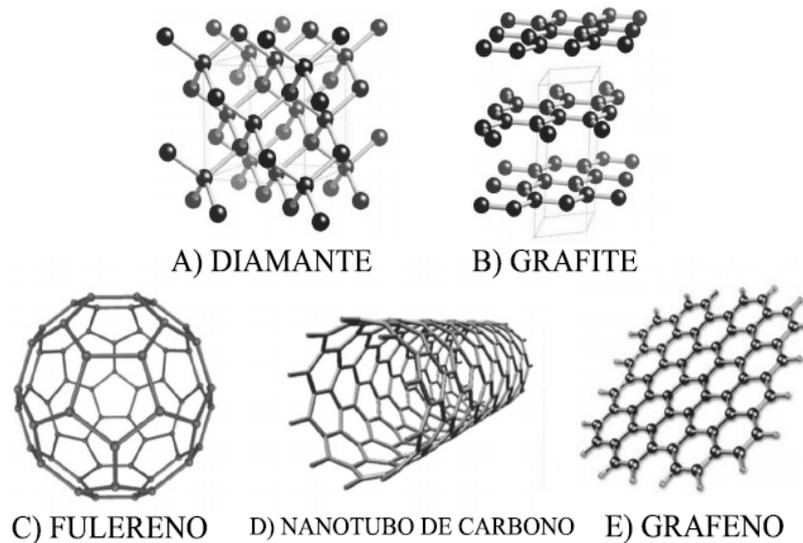


Figura 1 - Alótropos do Carbono. Adaptada de [6].

3.2. Grafeno

O grafeno é um cristal bidimensional formado por uma única camada de átomos de carbono, com hibridização sp^2 , organizados em uma estrutura hexagonal que, desde o primeiro trabalho publicado em 2004, em que este é isolado e suas características elétricas são medidas [7], vem atraindo grande atenção nos campos da ciência dos materiais, física, química e nanotecnologia [8]. Além de ser uma das formas alotrópicas do carbono, o grafeno é o bloco-construtor dos diversos outros materiais baseados nesse mesmo elemento químico, como os fulerenos (macromolécula de carbono em forma de uma “bola de futebol”), o grafite (camadas de grafeno empilhadas) e nanotubos de carbono (camada de grafeno enrolada) [6].

A atenção recebida deve-se principalmente às suas notáveis propriedades físicas: alta resistência mecânica (módulo de Young ~ 1100 GPa) [9], grande área superficial (~ 2600 m²/g) [10] e condutividades térmica e elétrica extremamente altas (~ 5000 W/m.K e 10^8 S/m respectivamente) [11].

Diante dessas propriedades, o material pode ser utilizado em diversas aplicações: produção de supercapacitores [12], dispositivos fotovoltaicos, sensores eletroquímicos, biossensores, transistores e fotodetectores [13]; dispositivos eletrônicos flexíveis, eletrodos transparentes [14]; células solares e catalizadores suportes em células combustíveis [15].

Há vários métodos de síntese do grafeno, como por exemplo: esfoliação mecânica, deposição de vapor químico, decomposição térmica de carbeto de silício (*SiC*) e oxidação do grafite seguida por um processo de redução [16]. A Figura 2 demonstra a relação entre os métodos de síntese, custo e qualidade do grafeno produzido. De acordo com a aplicação, é possível selecionar o método de síntese mais apropriado.

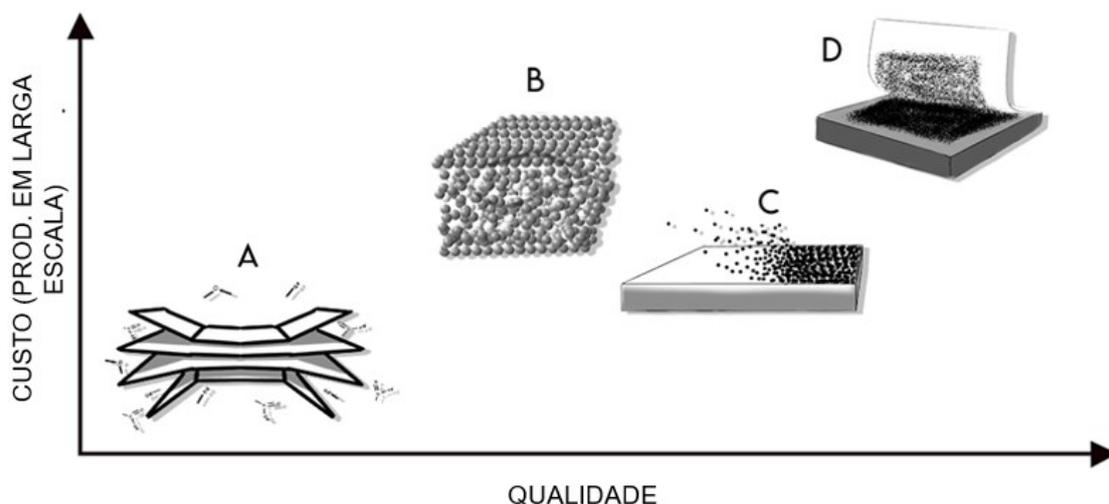


Figura 2 - Os métodos de síntese de grafeno: a) oxidação e esfoliação química do grafite; b) decomposição térmica de SiC; c) deposição de vapor químico; d) esfoliação mecânica. Adaptada de [17].

3.3. Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (OG) é um material produzido a partir da oxidação e esfoliação química do grafite. Em linhas gerais é a tentativa de separação das camadas de grafeno que constituem o grafite a partir de processos químicos. Em razão do método de síntese, parte das hibridizações sp^2 da folha de grafeno se tornam sp^3 , juntamente com a incorporação de grupos funcionais (como hidroxila e carbonila), formando um material com características distintas do grafeno [18]. As duas principais diferenças entre esses materiais estão relacionadas com a condutividade elétrica e a solubilidade em água. Enquanto o grafeno é um bom condutor e insolúvel em água o OG é um material isolante (característica adquirida pelo fato da diminuição da quantidade de elétrons- π devido à redução de átomos com hibridização sp^2) e altamente solúvel em água.

O processo de oxidação do grafite é datado do início de 1859, quando o químico britânico Brodie estudou a reação do grafite com cloreto de potássio ($KClO_3$) em ácido nítrico (HNO_3), sintetizando o então denominado “grafite ácido” através de sucessivos processos de oxidação [19]. Em 1889, o químico Staudenmaier aperfeiçoou o método de síntese desenvolvido pro Brodie, utilizando ácido sulfúrico (além do ácido nítrico) e adicionando o cloreto de potássio em pequenas quantidades [20]. Em 1958, Hummes e Offman desenvolveram uma nova alternativa para sintetizar o óxido de grafeno. O novo processo envolvia a reação do permanganato de potássio ($KMnO_4$) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) [21].

Em linhas gerais, todos os métodos mencionados consistem em inserir agrupamentos oxigenados entre as camadas de grafeno (que constituem o grafite), aumentando a distância interplanar e rompendo as fracas ligações de Van der Waals que mantêm as camadas unidas. O processo está representado pela Figura 3.

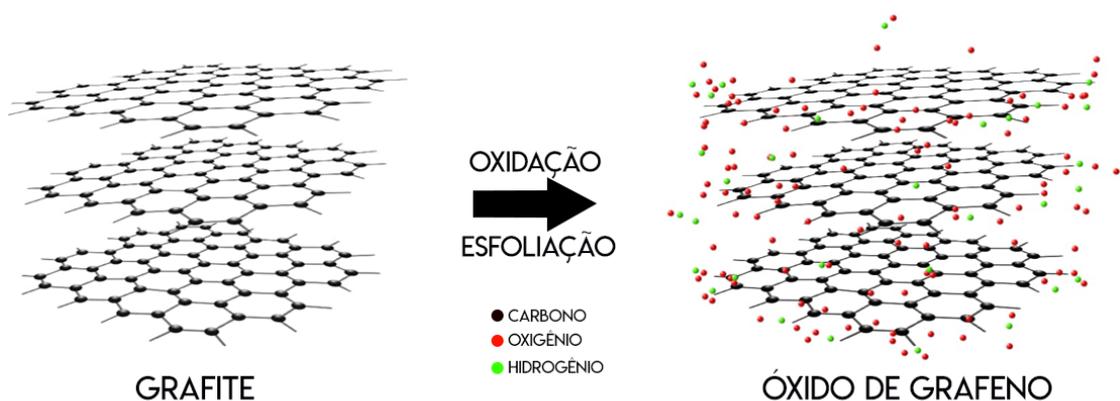


Figura 3 - Processo de oxidação e esfoliação do grafite. Há a inserção de grupos funcionais entre as camadas de grafeno que constituem o grafite. Fonte: próprio autor.

Compreender a estrutura do OG é crucial antes de qualquer tentativa de aplicação. O material é composto basicamente de átomos de carbono (ligados de maneira a manter a estrutura planar hexagonal), de oxigênio e de hidrogênio. Utilizando o método de síntese proposto por Hummers e Offman, é comum ao OG produzido deter uma razão de carbono-oxigênio (C/O) média variando entre 1.5 e 2.5 [22].

O primeiro modelo da estrutura do OG foi proposto por Hofmann e Holst, em 1939. A estrutura sugerida continha grupos de 1,2-epóxidos em todos os planos basais do grafeno [23]. Em 1946, Ruess propôs um novo modelo, onde os planos basais possuíam hibridização sp^3 , em contraste com o sistema hibridizado sp^2 de Hofmann e Holst, além da presença de grupos 1,3-epóxidos e hidroxilas [24]. Vinte e cinco anos mais tarde, Scholz e Boehm propuseram a substituição do agrupamento epóxido por cetonas [25]. O modelo mais recente foi proposto por Ajayan e colaboradores e propõe as proporções relativas dos grupos funcionais presentes no OG como: 115 (hidroxila e epóxido): 3 (lactol O - C - O): 63 (carbono sp^2 grafitico): 10 (lactol + éster + carbonila ácido): 9 (cetona + carbonila) [26]. Os modelos citados estão representados pela Figura 4.

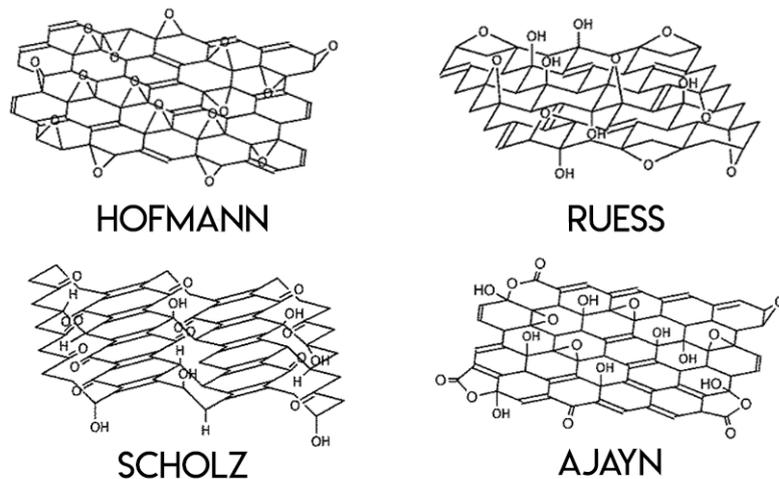


Figura 4 – Representação das possíveis formas estruturais do óxido de grafeno; Adaptada de [26].

Assim como o grafeno, o OG também vem atraindo a atenção dos pesquisadores. Em geral, apesar de apresentar propriedades físico-químicas semelhantes após o processo de redução (mais detalhes na seção 2.4), o método de produção do OG é relativamente mais simples e menos custoso que outros processos de síntese do grafeno. E a presença dos grupos funcionais remanescentes (estudos apontam para a dificuldade da remoção completa de todos os grupos funcionais [27]), garante ao material características únicas que permitem a funcionalização mais eficaz e conseqüentemente uma maior gama de aplicações, principalmente voltadas à produção de filmes finos [28].

3.4. Fotorredução do Óxido de Grafeno

Como citado na seção anterior, o OG pode ser considerado um precursor do grafeno após a remoção dos grupos funcionais. A adição dos grupos funcionais no processo de síntese do OG altera a estrutura cristalina do grafite juntamente com a redução da quantidade de elétrons- π , resultando numa diminuição da mobilidade e concentração dos portadores de carga. Embora existam áreas conjugadas na estrutura do OG, a condutividade elétrica de longo alcance ($> \mu\text{m}$) é afetada pela ausência de caminhos sp^2 entre os *clusters* de carbono [29]. Como resultado, os filmes ou folhas de OG são

normalmente isolantes elétricos, exibindo uma resistência de folha na ordem de $10^{12} \Omega/\text{sq}$ [30].

Entretanto, é possível remover boa parte dos grupos funcionais juntamente com alguns outros defeitos de escala atômica presentes na estrutura, recuperando parte da rede conjugada grafítica e devolvendo a condutividade elétrica e algumas outras propriedades do grafeno [29]. Esse processo é denominado redução (representado pela Figura 5) e pode seguir por algumas rotas distintas: química, térmica e fototérmica. Após a redução, o material passa a ser chamado de óxido de grafeno reduzido (OGr).

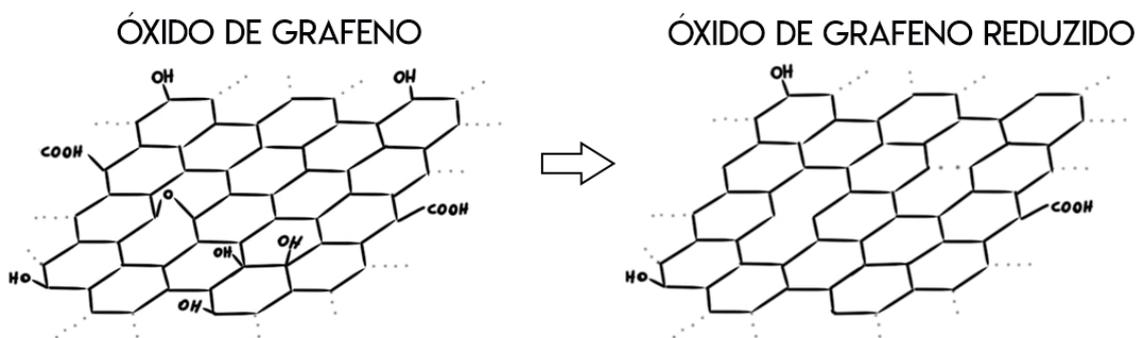


Figura 5 – Processo de remoção dos grupos funcionais das camadas de OG. Fonte: próprio autor.

Como o processo de redução pode gerar alterações drásticas na estrutura do material, algumas mudanças podem ser observadas e/ou medidas para avaliar a eficiência do método de redução adotado:

- 1) o aumento da condutividade elétrica, que pode ser facilmente verificada com o método de quatro pontas [31];
- 2) o aumento da mobilidade e da concentração dos portadores de carga intensificam a reflexão da luz incidente, fazendo com que filmes de OGr tenham uma coloração metálica, enquanto filmes de óxido grafeno são marrons e/ou semitransparentes [29];
- 3) O material passa de hidrofílico para hidrofóbico.

Tratando-se dos métodos de redução, a rota química é um excelente método de obtenção de OGr em grande quantidade. Apesar de ser uma rota eficiente, ela tem como desvantagem o fato de gerar resíduos químicos, muitas vezes tóxicos. Para a redução química é comum a utilização de agentes redutores orgânicos e inorgânicos, tais como: fenil-hidrazina [32], boro-hidreto de sódio [33], ácido ascórbico [34] e alguns outros [22].

Assim como na rota química, o processo de redução térmica é capaz de escalonar a produção de OGr. Nesse caso, não há a geração de resíduos tóxicos. O aquecimento dos filmes de OG provoca uma rápida expansão dos gases CO e CO_2 formados pela

decomposição dos grupos funcionais entre as camadas depositadas do material, gerando um mecanismo de esfoliação. A alta temperatura também é responsável por decompor os grupos funcionais. Esses dois efeitos fazem do método de redução térmica uma boa alternativa para a produção de OGr, apesar do dano estrutural e da perda de aproximadamente 30% da massa total provocados pelo processo de esfoliação [35] [36].

A outra possibilidade é fotorredução, que consiste na utilização de luz para promover a redução do OG. Apesar dos mecanismos da fotorredução ainda não serem completamente compreendidos, o procedimento vem ganhando espaço entre as pesquisas de ponta[37]. Normalmente é realizado através da utilização de um laser cujo feixe é apontado para a superfície do filme de OG. Acreditava-se que a redução do material era atribuída exclusivamente aos efeitos térmicos provocados pelo laser [35], ou seja, o mecanismo de rompimento das ligações entre a matriz grafítica e os grupos funcionais (além do processo de esfoliação) era o mesmo da redução térmica. Entretanto, o estudo de Arul *et al.* [38] indicou que a transformação do OG em OGr através da fotorredução acontece por meio de duas etapas com mecanismos físicos distintos: o primeiro é a remoção dos grupos contendo oxigênio da superfície dos filmes a partir de processos fotoquímicos; o segundo mecanismo é a reorganização estrutural do recém-formado óxido de grafeno reduzido em uma matriz grafítica hexagonal, planar e com hibridização sp^2 dominante, que se dá através do aquecimento induzido pelo feixe do laser (processo fototérmico).

Outros estudos demonstram a influência dos parâmetros do laser durante o processo de redução. Por exemplo, o comprimento de onda na faixa do infravermelho é responsável por promover uma redução com características fototérmicas (o feixe é capaz atingir as camadas mais internas do material e criar o que chamam de “zona de aquecimento”), enquanto o comprimento de onda na faixa do ultravioleta provoca a redução fotoquímica na localizada na superfície do filme [39].

Considerando a potência do laser, os estudos de Yung *et al.* [37] indicaram três etapas que, de modo geral, resumem a influência dessa grandeza física durante o processo de fotorredução: existe um valor mínimo de energia que o feixe do laser deve possuir para iniciar o processo de redução; há um valor máximo de energia, a partir do qual a redução encontra seu máximo; existe uma faixa de valores (entre mínimo e o máximo de energia) em que a energia oriunda do laser danifica a estrutura do material, reduzindo a condutividade elétrica [37]. O gráfico que relaciona os valores da resistência elétrica dos

filmes de óxido de grafeno fotorreduzidos em função da densidade de energia do laser utilizado no trabalho citado é representado pela Figura 6.

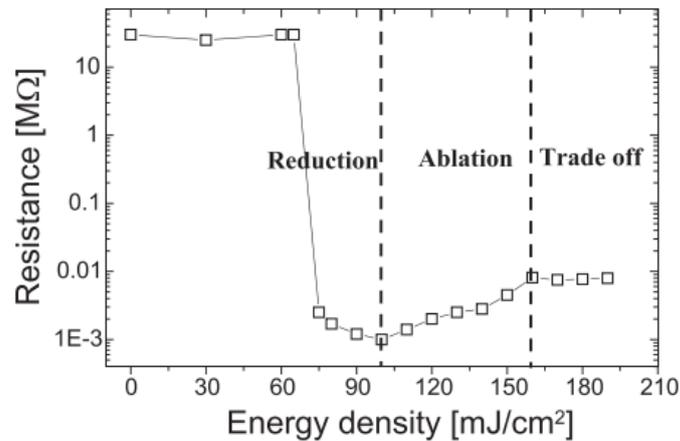


Figura 6 - Comportamento da resistência elétrica de filmes de óxido de grafeno fotorreduzido em função da densidade de energia do laser utilizado [37].

Uma vantagem presente no processo de fotorredução é a capacidade de criar padrões de redução extremamente controlados (Figura 7), possibilitando a produção de dispositivos eletrônicos e microeletrônicos baseados exclusivamente em filmes de OG. Esse processo pode ser realizado através de gravadoras a lasers comerciais, que permitem o controle do tempo de interação do feixe do laser com a amostra (velocidade do passo). Tal parâmetro está diretamente relacionado com a densidade de energia que a amostra é exposta e, portanto, afeta o nível de redução [39].

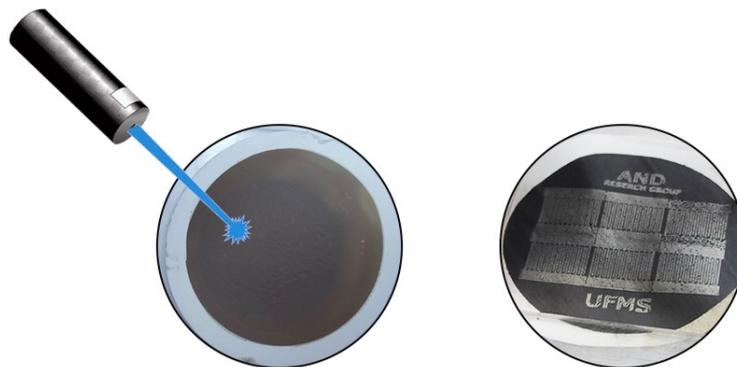


Figura 7 - Representação do processo de fotorredução em um filme de óxido de grafeno. Fonte: próprio autor.

3.5. Sensores e Língua Eletrônica

O paladar é a capacidade de reconhecer os sabores das substâncias quando colocadas em contato com os receptores químicos presentes no sistema gustativo

[LIVRO]. Nos seres-humanos, estima-se que há aproximadamente cinco mil sensores gustativos (75% estão localizados na língua) responsáveis por interagirem com as substâncias dissolvidas na saliva e converterem os sinais químicos dessa interação em sinais elétricos que são enviados e interpretados pelo cérebro (capaz de reconhecer cinco tipos de sabores: amargo, salgado, doce, azedo e umami).

A ideia de reproduzir artificialmente a resposta natural do ser-humano aos estímulos ambientais foi sugerida pela primeira vez em 1943. O estudo de Warren e Walter [1] foi considerado um dos primeiros passos para a construção de um cérebro eletrônico e inteligência artificial baseada na computação neural. O primeiro resultado prático desse estudo foi o nariz eletrônico, desenvolvido em 1982, para análise de gases [2]. Em 1995, o primeiro modelo de língua eletrônica foi criado, visando a detecção de urânio e ferro presentes em baixa concentração de soluções aquosas [3].

De acordo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a língua eletrônica é definida como:

“Um sistema multissensorial, que consiste em um número de sensores não-seletivos e em procedimentos matemáticos avançados para o processamento de sinal baseado no reconhecimento de padrão e/ou análise multivariacional.” [40].

Ou seja, as principais características de uma língua eletrônica são: 1) a matriz de sensores deve compreender um número relativamente grande de sensores não-específicos e pouco seletivos; 2) a análise matemática avançada pode ser feita a partir da utilização do método de Análise de Componentes Principais (PCA), Redes Neurais Artificiais (ANN) e Regressão Parcial por Mínimos Quadrados (PLS).

O fato dos sensores que compõem a matriz de uma língua eletrônica serem pouco seletivos se deve a necessidade de poderem identificar diversos analitos presentes em soluções. Essa característica é comumente referida como sensibilidade-cruzada [40].

A Figura 8 representa a analogia de funcionamento de uma língua eletrônica padrão com o sistema gustativo humano: uma substância entra em contato com os sensores, que convertem o sinal químico em elétrico. O sinal elétrico pode ser tratado por alguns algoritmos que facilitam o reconhecimento de padrões entre os sinais.

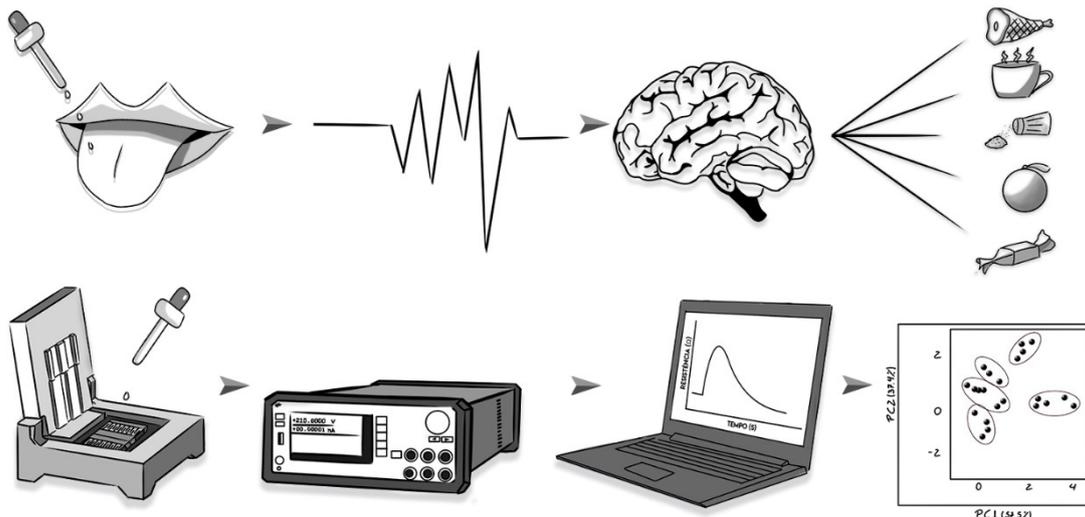


Figura 8 - Comparação entre o mecanismo de funcionamento do paladar humano e o de uma língua eletrônica. Adaptada de [41].

Por possuírem seletividade extremamente ampla, as línguas eletrônicas têm sido usadas para as mais diversas aplicações, dentre algumas, a diferenciação de bebidas como chás [42][43], vinhos [44], cervejas [45] e saquês [46]. Em 2010, M. Gay e colaboradores publicaram um trabalho [47] que abordava o uso de uma língua eletrônica para diferenciar vinhos envelhecidos de formas diferentes: através de placas, lascas e barris de carvalho. Utilizaram medidas de voltametria como ferramenta de transdução e um algoritmo em PCA para a análise multivariacional. A Figura 9 representa o agrupamento dos dados realizados pelo PCA.

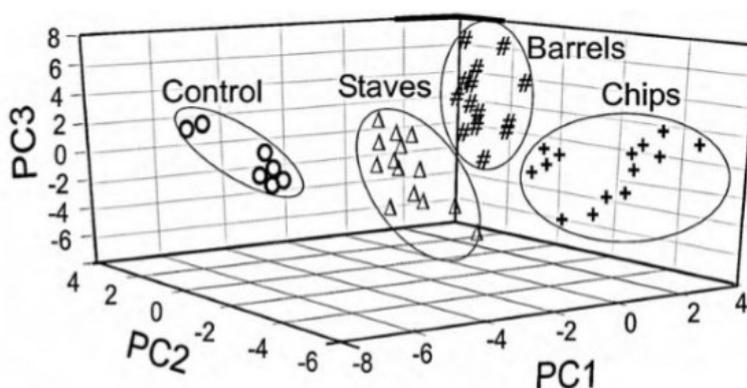


Figura 9 - Método de Análise de Componentes Principais separando amostras de vinho envelhecidos por diferentes métodos [47];

Além de bebidas, as línguas eletrônicas foram usadas em análises de pesticidas. Em um trabalho realizado pelo M. Facure e colaboradores [48], uma língua eletrônica baseada em um composto híbrido de OG, polímeros condutores e nanopartículas metálicas foi

desenvolvida para detectar *in situ* os níveis de pesticidas organofosfatos em soluções aquosas. O método de coleta de dados foi realizado através da variação da resistência elétrica sensores. O gráfico criado pelo método de análise dos componentes principais está representado pela Figura 10.

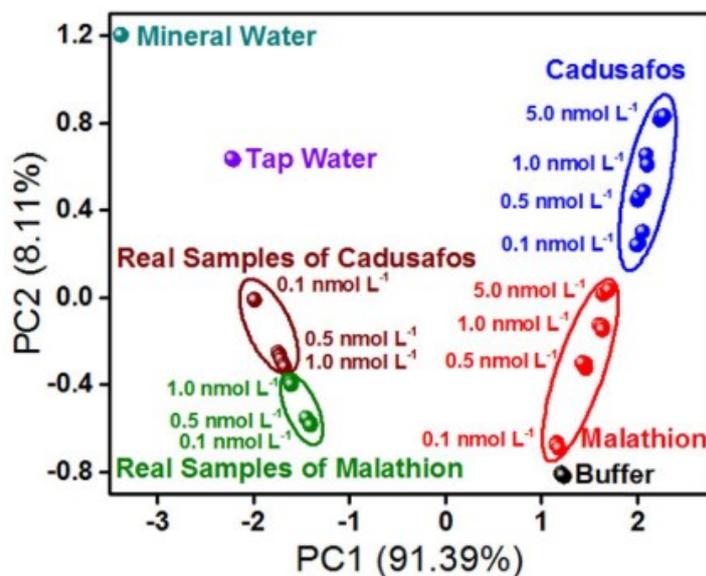


Figura 10 - Método de Análise de Componentes Principais separando e agrupando amostras de pesticidas em soluções aquosas [48].

Vale ressaltar que além das pesquisas científicas, atualmente existe um aparelho de língua eletrônica comercial. Sua nomenclatura é TS-5000Z e é produzido pela empresa japonesa Isent®. É utilizado principalmente por empresas do ramo alimentício e farmacêutico na avaliação do sabor dos alimentos e remédios desenvolvidos. O equipamento e o esquema de coleta de dados estão representados pela Figura 11.

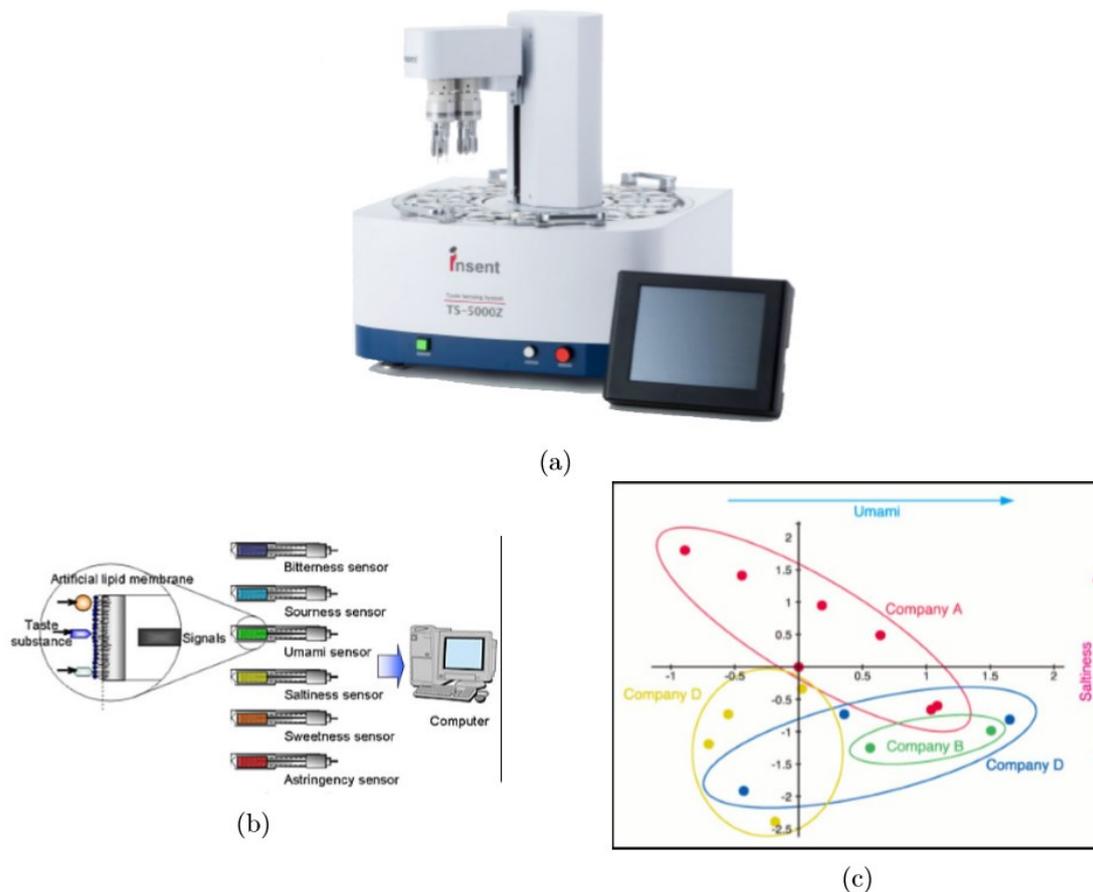


Figura 11 - Língua eletrônica comercial utilizada para a avaliação do sabor de alimentos e remédios [41].

3.6. Análise PCA

Como exposto na seção anterior, uma língua eletrônica pode ser dividida em duas partes: a primeira são os sensores, responsáveis por converter os sinais químicos em sinais elétricos; a segunda parte são os métodos matemáticos de análise e tratamento de dados, encarregados de facilitar o reconhecimento e agrupamento dos padrões dos sinais elétricos. Neste trabalho, foi escolhido o PCA para realizar essa tarefa.

O método é uma técnica de análise multivariada, frequentemente utilizada para analisar as interrelações entre um grande número de variáveis. O objetivo é condensar as informações presentes nessas variáveis em um conjunto ligeiramente menor de dados, sem que haja perda de informação. Dessa forma, um espaço de multivariáveis é transformado em um espaço “visualmente interpretável” com duas ou três dimensões, denominadas componentes principais. Ou seja, o método reduz a dimensionalidade de um conjunto de variáveis correlacionadas, preservando ao máximo a variância presente no conjunto [41].

Para melhor explicar o método, criou-se um exemplo utilizando dados reais disponíveis no site do IMASUL (Instituto do Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul). Os dados obtidos são do mês de novembro de 2019 de seis rios do estado: Apa, Aporé, Santana, Correntes, Miranda e Pardo (Tabela 1).

Tabela 1 - Matriz de dados que representa seis rios do estado e seus respectivos valores de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e sólidos dissolvidos

Variáveis n_i	Amostras p_i					
	<i>Apa</i>	<i>Aporé</i>	<i>Santana</i>	<i>Correntes</i>	<i>Miranda</i>	<i>Pardo</i>
<i>pH</i>	7,5	5,4	7,8	6,5	7,5	6,3
<i>Cond. Elétrica</i> ($\mu\text{S/cm}$)	59	5	72	5	88	18
<i>Oxigênio Dissolvido</i> ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	6,7	6,5	4,2	6,9	7,6	7,5
<i>Sólidos Dissolvidos</i> (mg/L)	39	7	47	5	88	18

Se o objetivo da análise é encontrar possíveis relações entre os rios, pode-se simplesmente criar um gráfico em que cada grandeza (variável) esteja representada por um eixo (Figura 12). Mas essa análise é limitada a um gráfico de no máximo 3 dimensões, que é o número máximo de dimensões compreensível ao ser-humano.

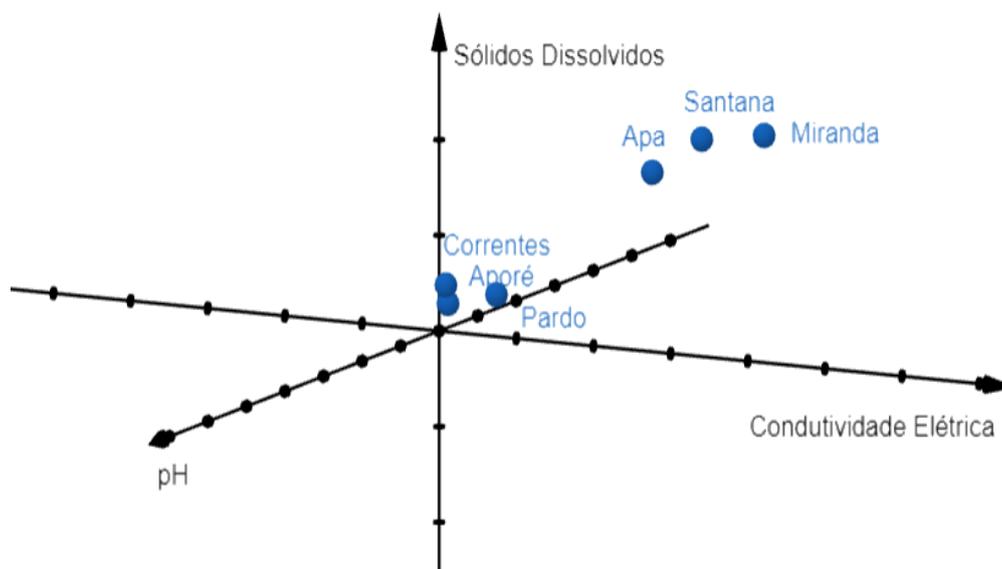


Figura 12 - Gráfico em 3 dimensões que relaciona a quantidade de Sólidos Dissolvidos, o pH e a Condutividade Elétrica de seis rios do estado. Fonte: próprio autor.

Para entender a relação entre mais de três variáveis, pode-se utilizar o PCA. Para tanto, faz-se necessário introduzir dois conceitos: o desvio-padrão e a covariância. O primeiro expressa o grau de dispersão de um conjunto de dados em relação a sua média, isto é, quanto maior o valor, mais dispersos os dados estarão e vice-versa. O desvio-padrão é expresso pela Equação 1. Já a covariância é uma grandeza estatística utilizada para verificar a existência de alguma variação proporcional (direta ou indireta) entre duas variáveis. Seu valor numérico pode variar de -1 a 1, e quando há a completa ausência de correlação, tem-se o valor zero. A covariância positiva indica uma relação diretamente proporcional entre as variáveis enquanto que a covariância negativa traduz uma relação inversamente proporcional. A covariância é representada pela Equação 2.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$cov_{x,y} = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{n-1} \quad \text{Equação 3.2}$$

A primeira etapa para aplicar o PCA é centralizar e padronizar os valores dessas variáveis. Para cumprir essa tarefa, faz-se uso de uma grandeza estatística denominada *z-value*, expresso pela Equação 3.

$$Z = \frac{x_i - \bar{X}}{\sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Após aplicar a Equação 3 na matriz de dados da Tabela 1, tem-se a seguinte matriz:

Tabela 2 – Matriz após a normalização dos dados

Variáveis normalizadas n_i	Amostras p_i					
	<i>Apa</i>	<i>Aporé</i>	<i>Santana</i>	<i>Correntes</i>	<i>Miranda</i>	<i>Pardo</i>
<i>pH</i>	0,79	-1,70	1,14	-0,39	0,79	-0,63
<i>Cond. Elétrica</i> ($\mu\text{S/cm}$)	0,54	-1,09	0,92	1,09	1,41	-0,70
<i>Oxigênio Dissolvido</i> ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	0,12	0,06	-2,09	0,29	0,91	0,82
<i>Sólidos Dissolvidos</i> (mg/L)	0,17	0,09	0,45	-1,01	1,88	-0,56

É importante salientar que tais transformações preservam as distâncias relativas dos dados, não alterando o seu formato.

O passo seguinte é determinar os eixos do novo sistema de coordenadas, denominados Componentes Principais, que são os pares ordenados dos autovetores e seus respectivos autovalores da matriz de covariância do conjunto de dados.

$$Cov = \begin{pmatrix} Cov(x,x) & Cov(y,x) & Cov(z,x) & Cov(w,x) \\ Cov(x,y) & Cov(y,y) & Cov(z,y) & Cov(w,y) \\ Cov(x,z) & Cov(y,z) & Cov(z,z) & Cov(w,z) \\ Cov(x,w) & Cov(y,w) & Cov(z,w) & Cov(w,w) \end{pmatrix}$$

Calculando a covariância dos valores normalizados (Tabela 2) através da Equação 2, tem-se a seguinte matriz:

$$C_{4 \times 4} = \begin{bmatrix} 1 & 0,89 & -0,35 & 0,75 \\ 0,89 & 1 & -0,24 & 0,93 \\ -0,35 & -0,24 & 1 & 1,32 \\ 0,75 & 0,93 & 1,32 & 1 \end{bmatrix}$$

Como $C_{4 \times 4}$ é uma matriz quadrada, assume-se a existência de quatro autovalores e autovetores associados que estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Pares de autovalores e autovetores ordenado de forma decrescente.

Autovalores (λ_i)	Autovetores (\vec{v}_i)
3,61	(-0.551, -0.552, -0.568, 0.260)
1,03	(-0.085, -0.242, -0.121, -0.958)
0,14	(-0.819, -0.495, -0.273, 0.086)
0,12	(-0.129, 0.625, -0.765, -0.073)

Com os autovetores é possível escrever um novo sistema de coordenadas onde os dados da Tabela 2 podem ser projetados. É nesse ponto em que a redução de dimensionalidade citada anteriormente acontece, pois a quantidade de autovetores escolhidas para compor o novo sistema de coordenadas deve ser menor do que a dimensão do problema original. E pode-se julgar se a quantidade de autovetores utilizadas é suficiente para explicar o conjunto de dados a partir da variância explicada, que em linhas gerais é um valor que informa a quantidade de informação que foi mantida em relação aos dados originais após o processo de mudança de coordenada. A expressão matemática da variância explicada é demonstrada pela Equação 4.

$$\mu_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^j \lambda_i} \quad \text{Equação 3.4}$$

Em que j é a quantidade de variáveis do problema e λ_i os autovalores. Como os autovalores são proporcionais à covariância do sistema, a variância explicada informa a porcentagem que cada um contribui para a covariância total.

Para os dados da Tabela 3, tem-se os seguintes valores de variância explicada para cada componente principal (Figura 13).

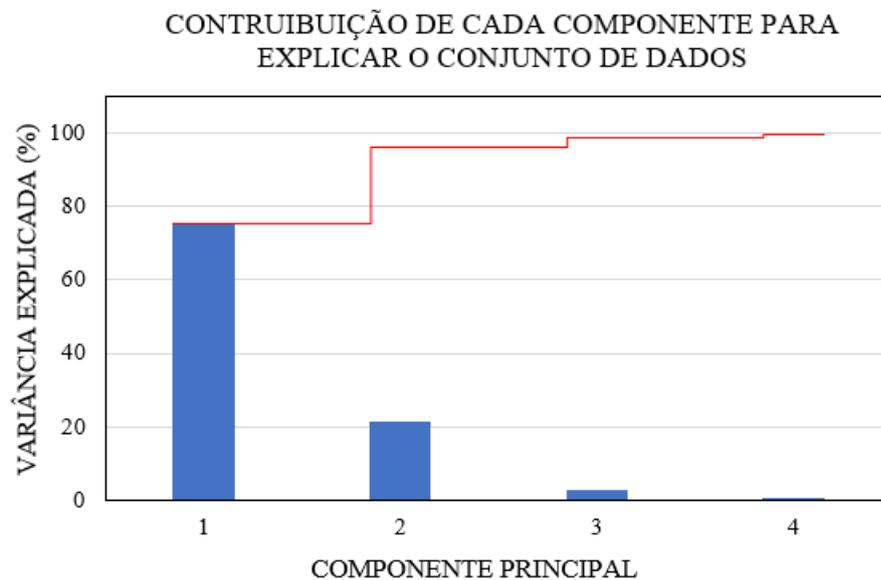


Figura 13 - Gráfico de barras com a contribuição de cada componente para explicar o conjunto de dados. A linha vermelha representa a soma das variâncias explicadas; caso os 4 componentes sejam utilizados, 100% da informação será preservada. Fonte: próprio autor.

Considera-se razoável montar um sistema de coordenadas com componentes principais cujas soma das variâncias explicadas seja acima de 80%. Desse modo, pode-se utilizar apenas os dois primeiros componentes principais para formar o novo sistema de coordenadas, haja vista que a soma de suas variâncias explicadas é cerca de 96%. Para tanto, basta projetar os dados da Tabela 2 nesses dois autovetores (componentes principais). A Figura 14 apresenta os pontos no novo sistema de coordenadas, onde cada eixo é um Componente Principal.

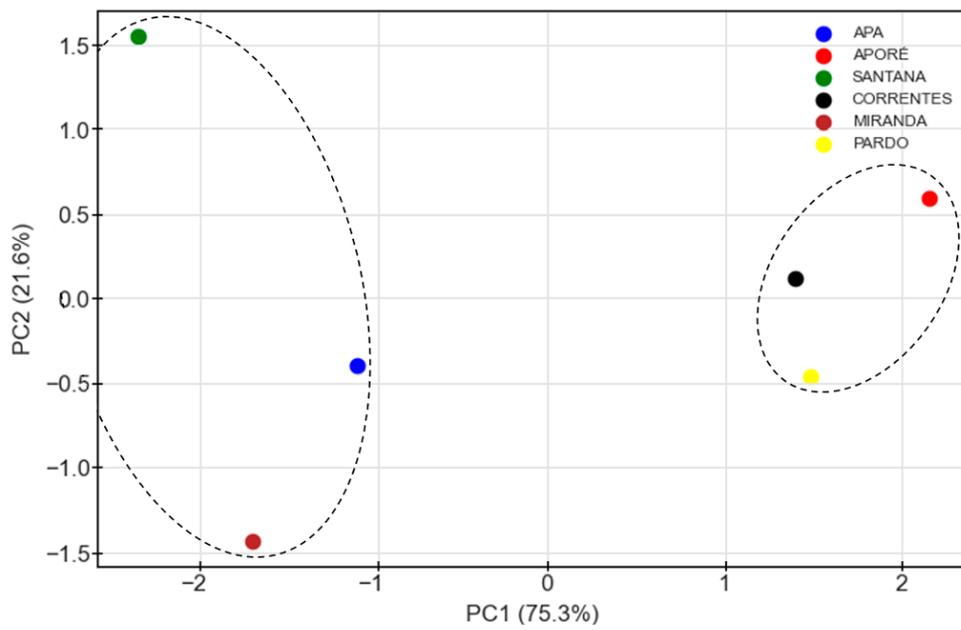


Figura 14 – Gráfico mostra que o PC1 é responsável pela maior variância do sistema e a forma como os rios podem ser agrupados baseando-se nas grandezas da Tabela 2. Fonte: próprio autor.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo, apresenta-se todas as etapas experimentais, desde a produção do lote de OG, fabricação e aplicação da tinta para a criação dos filmes, processo de fotorredução dos sensores até a coleta e análise dos dados.

4.1. Óxido de Grafeno (OG)

4.1.1. Síntese do OG

O OG utilizado neste trabalho foi produzido no Laboratório de Nanotecnologia e Nanomateriais Aplicados (LNNA) pelo grupo de pesquisa AND (*Applied Nanomaterials & Devices*). A concentração do material era $4,86 \text{ g.L}^{-1}$. O processo de síntese utilizado é baseado no método de Hummers modificado.

Resumidamente, adiciona-se grafite em pó a uma mistura de água-DI e ácido nítrico, juntamente com o permanganato de potássio (KMnO_4) que é o responsável por promover o processo de oxidação do grafite. Para realizar a esfoliação química, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) e para a lavagem do material, foi utilizado ácido nítrico (HNO_3).

O processo de síntese completo e detalhado do OG é apresentado no Apêndice A, localizado no final deste trabalho.

4.1.2. Caracterização do OG

Após a síntese do OG, através de uma parceria com a Universidade de Brasília, realizou-se a caracterização do material a partir das técnicas: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (em inglês FTIR), Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG), Espectroscopia Raman e Difração de Raio-X (DRX). Os resultados das análises estão expressos pelas Figuras 15, 16, 17 e 18.

A Figura 15 apresenta a análise do espectro de infravermelho obtido para a solução de OG. De acordo com Sebastian Ruiz et al. as bandas de absorção em 3250 cm^{-1} são referentes aos grupos hidroxi ($O - H$ 'stretching'), em 1612 cm^{-1} se referem aos grupos aromáticos ($C = C$ 'stretching'), em 1429 cm^{-1} aos agrupamentos hidroxi ($O-H$ 'bending') e em 1069 cm^{-1} estão associadas aos grupos alcoxi ($C - O$). A presença de tais grupos funcionais garante que o grafite foi oxidado e a existência dos grupos $C = C$ indicam que a estrutura hexagonal do grafeno que forma o grafite foi mantida. [49]

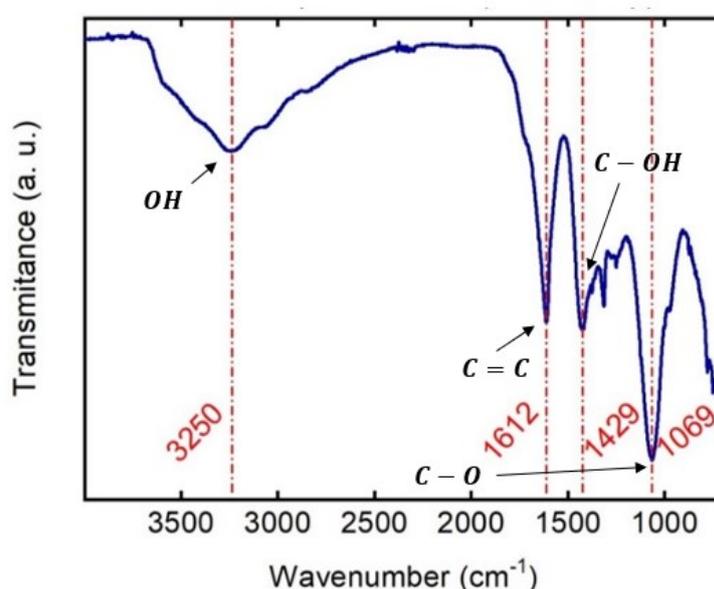


Figura 15 - FTIR do óxido de grafeno utilizado neste trabalho. Fonte: grupo de pesquisa AND.

A Figura 16 apresenta os dados de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) das amostras produzidas. É possível observar uma queda abrupta da massa próximo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com pico em $176\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa é uma queda característica do processo de perda térmica dos grupos funcionais. Como foi usado gás inerte durante o processo de aumento de temperatura é possível observar que mesmo após $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ existe uma tendência de estabilidade na massa do material, indicando a perda em quase sua totalidade dos grupos funcionais.

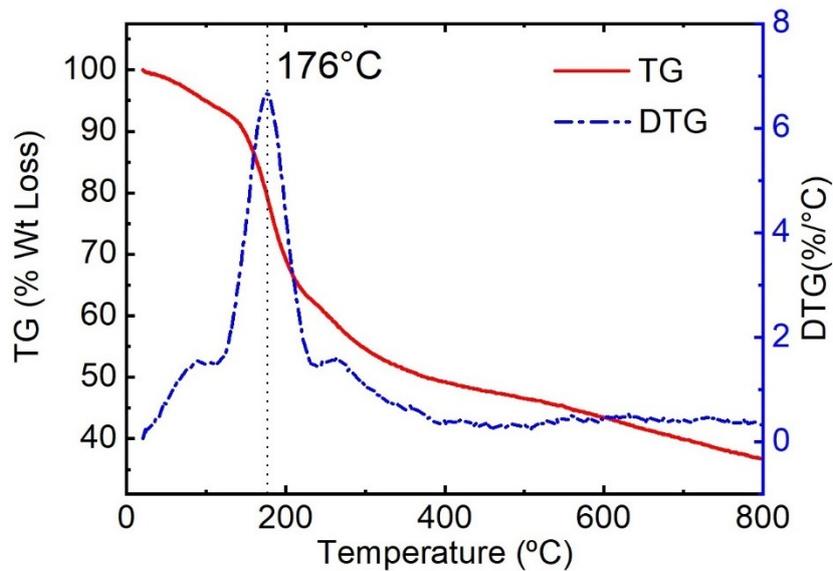


Figura 16 - TG e DTG do óxido de grafeno utilizado neste trabalho. Fonte: grupo de pesquisa *AND*.

A Figura 17 apresenta o espectro Raman para a solução de OG produzida. É possível notar o pico G em 1602 cm^{-1} que é comum a todos os materiais formados por carbono sp^2 e surge em razão das ligações $C - C$. Em 1352 cm^{-1} tem-se o pico D, gerado pela desordem do sistema provocados pelos defeitos gerados na rede cristalina durante o processo de oxidação do grafite.

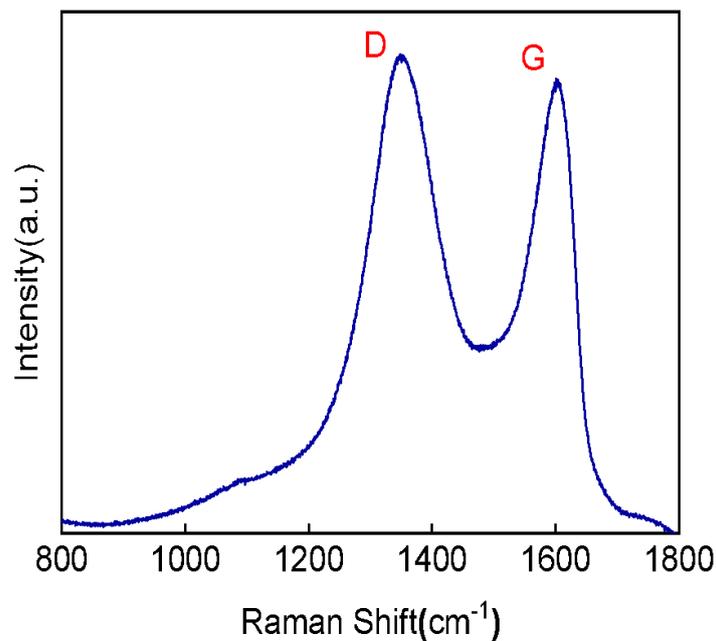


Figura 17 – Espectro Raman do óxido de grafeno utilizado nesse trabalho. Fonte: grupo de pesquisa *AND*.

A Figura 18 mostra que o pico da difração de raio-X da amostra de OG analisada aconteceu quando $2\theta = 11,5^\circ$ que corresponde a reflexão do plano (001). De acordo com a literatura, o pico de DRX do grafite acontece por volta do ângulo $2\theta = 27^\circ$. Essa diferença entre os ângulos se deve ao aumento da distância interplanar do OG devido a introdução dos grupos funcionais durante o processo de oxidação do grafite.

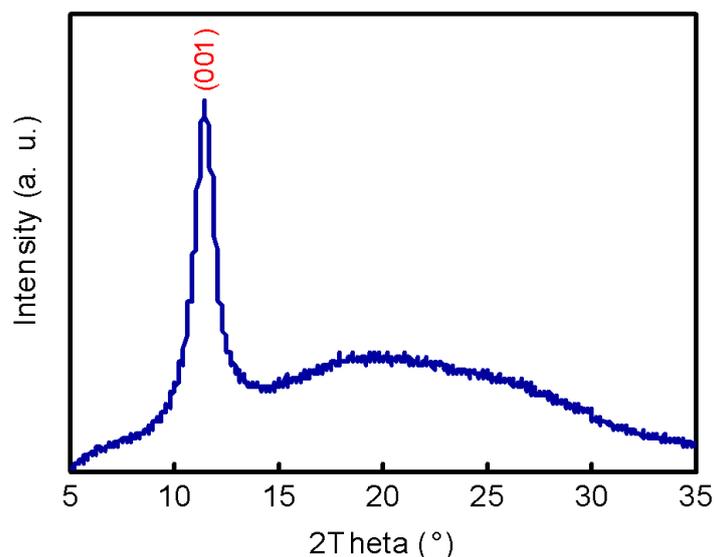


Figura 18 - DRX do óxido de grafeno utilizado nesse trabalho. Fonte: grupo de pesquisa *AND*.

4.2. Criação do Sensor

4.2.1. Tinta de OG

Para este trabalho, foi necessário desenvolver uma tinta a partir da solução de OG concentrada. Dilui-se esta solução em água-DI na proporção em volume de 1:5 e a solução resultante em álcool etílico 99% na proporção em volume de 1:5,8. Durante todo o processo de pintura, a mistura era mantida em agitação por meio de um agitador magnético.

A diluição do material primeiramente em água se fez necessária em razão do baixo nível de miscibilidade entre o OG no álcool. E a escolha do álcool como solvente predominante se deu em virtude do seu alto grau de volatilidade, haja vista que a aplicação da tinta sobre o substrato foi realizada com um aerógrafo.

4.2.2. Produção do filme de OG

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro cobertas com fita Kapton (filme de poliamida). Para a realização da limpeza, as lâminas foram dispostas em uma solução de água e detergente líquido na proporção em volume de 1:10 e levadas ao banho ultrassônico durante 20 minutos. Em seguida, a solução de detergente e água foi substituída por álcool etílico e todo material também foi levado ao banho ultrassônico por 20 minutos. Com as lâminas limpas e secas, foi colocada sobre elas uma camada de fita Kapton e o processo de limpeza no ultrassom foi refeito.

Utilizou-se a fita Kapton como substrato por ser um material que suporta altas temperaturas (~400 °C de acordo com o fabricante) e por absorver mais energia (quando comparada com as lâminas de vidro translúcidas ou com filmes de OG depositados sobre vidro) proveniente do laser durante o processo de redução. É possível validar a última afirmação a partir da análise dos gráficos de barra da Figura 18, os quais demonstram que filmes de OG depositados sobre fita Kapton absorvem 100% da energia emitida pela luz do laser de comprimento de onda de 405 nm.

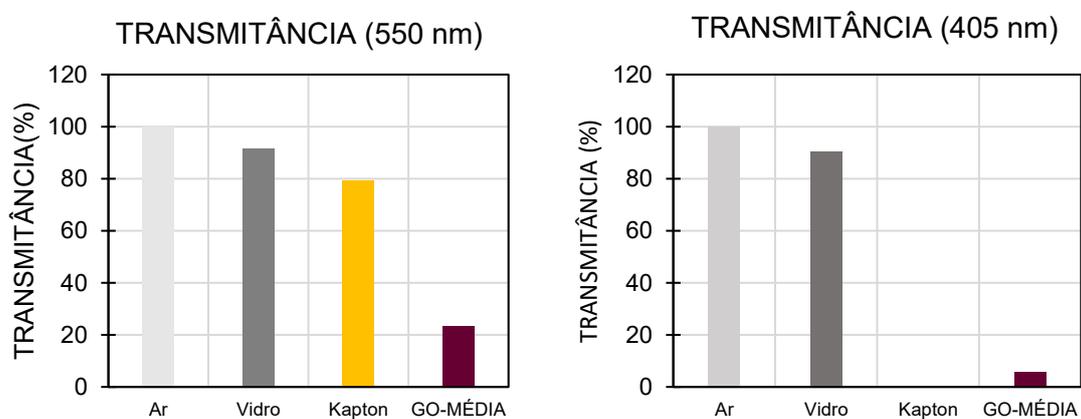


Figura 19 - Dois gráficos de barra com os valores da transmitância do ar, de lâmina de vidro e de filmes de OG depositados sobre substratos de fita Kapton e de vidro para os comprimentos de onda de 550 nm (luz visível) e 405 nm (laser utilizado neste trabalho). Fonte: próprio autor.

A aplicação da solução de OG sobre o substrato foi realizada utilizando um aerógrafo da marca V8-Brasil ligado a um compressor de ar. Para garantir que o processo fosse escalonável e reprodutível, foi desenvolvido um equipamento dotado de uma esteira móvel e aquecida onde os substratos eram alocados para receber a tinta de OG expelida

pelo aerógrafo. O desenho do equipamento e as imagens do mesmo em funcionamento estão ilustrados na Figura 20 e 21. O sistema de polias que liga o motor ao eixo da esteira foi impresso pela impressora 3D do grupo de pesquisa ERG.

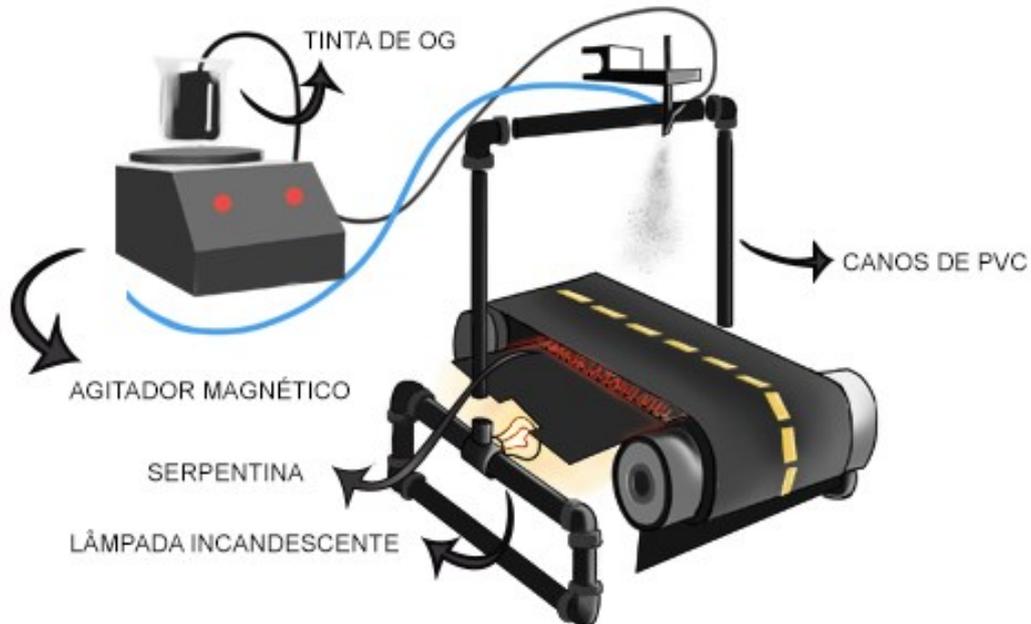


Figura 20 - Esquema do equipamento desenvolvido para a produção em série dos filmes de OG. Fonte: próprio autor.

A esteira possui 96 cm de comprimento e velocidade linear igual a 7,07 cm/s. A pressão utilizada pelo aerógrafo era 2 bar e o calor gerado pela serpentina e pela lâmpada mantinha a temperatura dos filmes próxima dos 55 °C. Com essas especificações o equipamento era capaz de produzir 37 filmes de OG em 6 horas.

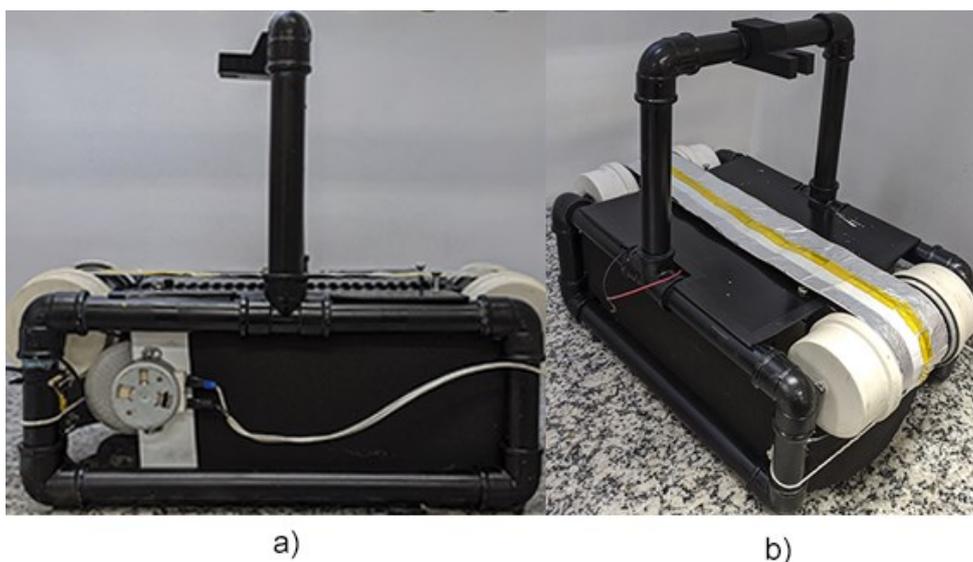


Figura 21 – Imagens do equipamento desenvolvido para a produção em série dos filmes de OG; a) Perspectiva lateral; b) Perspectiva isométrica. Fonte: próprio autor.

A Figura 22 representa as 3 principais etapas que envolvem o método de pintura dos filmes: 1^a) início do processo, com os substratos ainda apresentando uma coloração amarela; 2^a) o amarelo é substituído aos poucos pelo marrom característico do OG; 3^a) filme de OG após finalizar o processo de pintura.

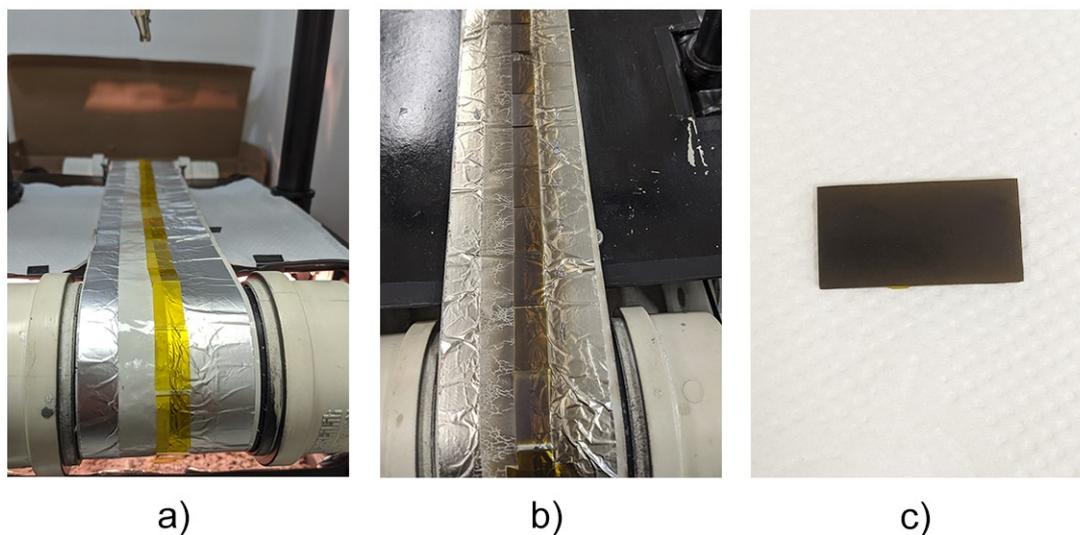


Figura 22 – Registros do método de pintura dos filmes de OG; a) Início do processo; b) Após 3 h, os substratos apresentam uma coloração mais escura; c) Filme de OG após a finalização do processo. Fonte: próprio autor.

4.2.3. Processo de Fotorredução

Para a realização do processo de fotorredução dos filmes produzidos, foram utilizados o programa de desenho vetorial de código aberto Inkscape e uma gravadora a laser comercial da marca NEJE modificada com a plataforma Arduino (Figura 23).

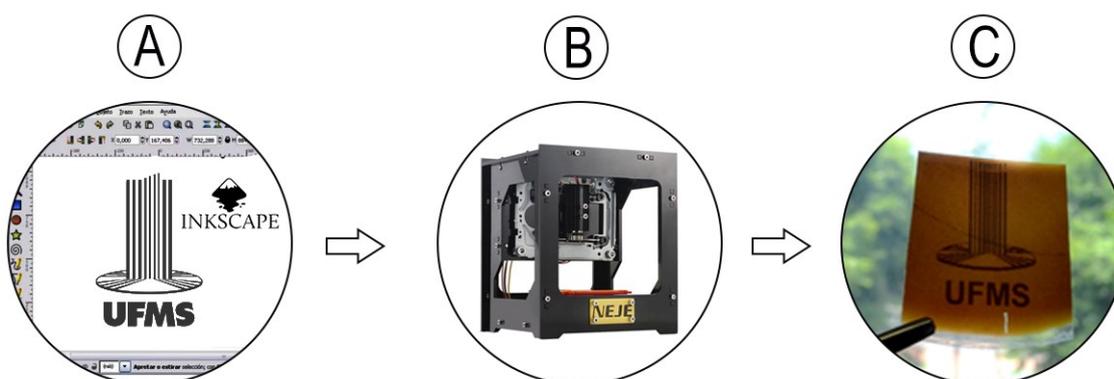


Figura 23 - Processo de fotorredução de filmes de OG: a) Desenho do padrão a ser impresso; b) os dados do padrão são enviados à gravadora a laser; c) logo da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul impresso no filme de OG. Fonte: próprio autor.

A potência, a velocidade do passo e o caminho a ser percorrido pelo laser, cujo comprimento de onda é 405 nm, são parâmetros determinados durante o processo de desenho do dispositivo no programa Inkscape. Por meio de testes empíricos detalhados que serão apresentados no capítulo de resultados, determinou-se que o desenho ideal seria um padrão interdigitado como o representado pela Figura 24. Os parâmetros de velocidade de passo e potência do laser são abordados na seção 4.1.

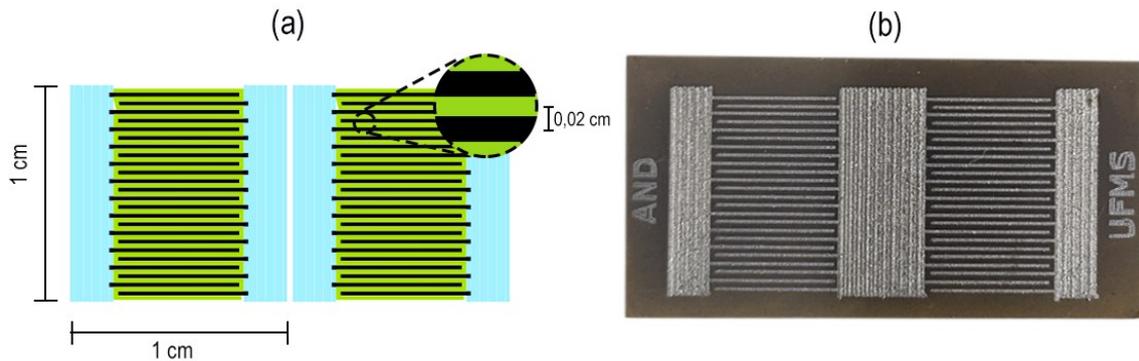


Figura 24 - a) Padrão do sensor interdigitado desenvolvido no Inkscape; b) padrão impresso pelo método a laser em um filme de OG. Fonte: próprio autor.

4.2.4. Análise da Superfície Através da Microscopia Eletrônica de Varredura

Para visualizar a superfície dos filmes produzidos foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura no laboratório MULTILAM do Instituto de Física. Nas Figuras 25 e 26 é possível notar das diferenças entre as áreas dos filmes de OG e OGr.

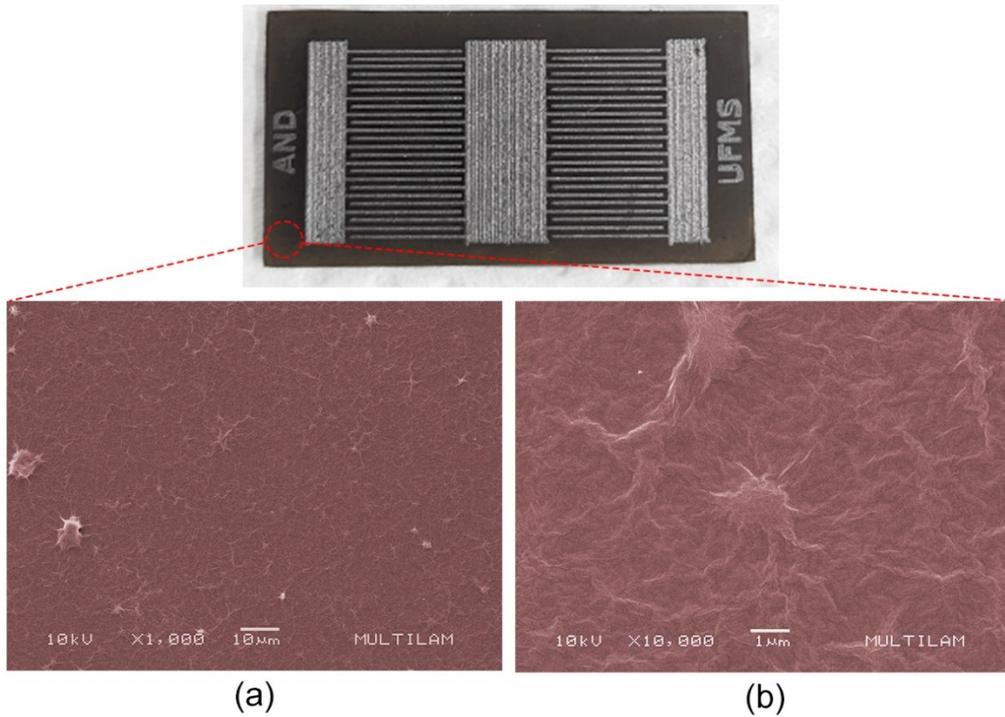


Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de regiões do filme de óxido de grafeno não-reduzido. (imagem colorida artificialmente). Fonte: MULTILAM.

A partir da Figura 25, percebe-se que o filme de OG produzido pelo método de pintura com o aerógrafo é homogêneo, com poucos defeitos em sua estrutura.

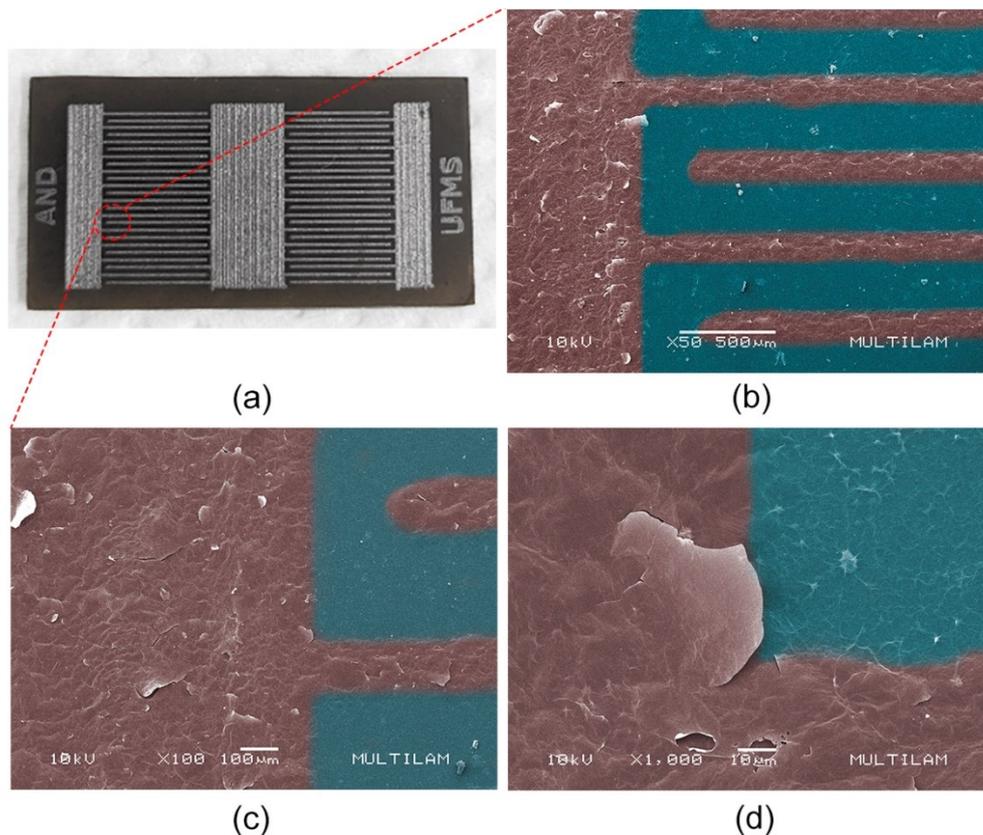


Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de regiões do sensor que evidenciam as trilhas de redução no filme de OG geradas pela interação do laser com o material. (imagens coloridas artificialmente, a área azul representa o OG e em vermelho o OGr). Fonte: MULTILAM.

A figura 26 apresenta os detalhes da superfície de regiões do filme de OG que foram reduzidas. Percebe-se que o processo de redução com o laser danifica o material, criando áreas com rachaduras e buracos. Durante os testes de calibração do laser, verificou-se que a presença desses defeitos está relacionada com a natureza do substrato e com a taxa de aquecimento durante o processo de fotorredução: quanto maior a temperatura gerada na interação do laser com o filme, maior a quantidade de defeitos.

Conforme apresentado na Figura 6 e discutido por Yung et al. [37], durante o processo de fotorredução há um limite de densidade de energia em que a relação é diretamente proporcional com a resistência elétrica. Acima de determinado valor, surge o efeito de ablação que prejudica o movimento dos portadores de carga acarretando num aumento da resistência elétrica dos filmes.

4.2.5. Coleta de Dados

Para facilitar o processo de coleta de dados, foi desenvolvido e impresso por uma impressora 3D um porta-amostras (Figura 27) com um espaço destinado a uma placa aquecedora (ligada à fonte de tensão). O contato elétrico entre os sensores e o porta-amostra acontece através do auxílio de fitas de cobre, coladas à superfície superior do dispositivo, que foi desenvolvido para alocar e aquecer até 18 sensores ao mesmo tempo, mas em razão do aquecimento não uniforme gerado pela placa-aquecedora, apenas 6 sensores foram utilizados por turno (mais detalhes sobre o aquecimento da placa na seção de resultados).

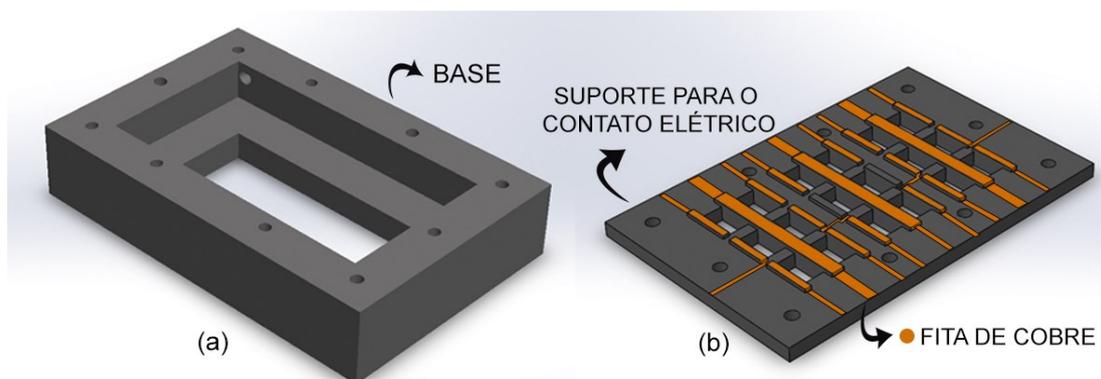


Figura 27 - a) Desenho para impressão 3D da base do porta-amostra, com espaço central reservado para a placa-aquecedora; b) Desenho para impressão 3D da parte superior do porta-amostra com as trilhas feitas a partir de fita de cobre para a realização do contato elétrico com os sensores. Fonte: próprio autor.

Como as temperaturas de trabalho eram superiores a 60 °C e o filamento utilizado para impressão 3D não é termoestável, foi preciso realizar algumas adaptações no porta-amostra: a primeira foi a inserção de uma camada de gesso separando a placa-aquecedora da base do dispositivo; a segunda foi criar a parte superior (responsável pelos contatos elétricos) em MDF. A Figura 28 apresenta o porta-amostra e as respectivas adaptações.

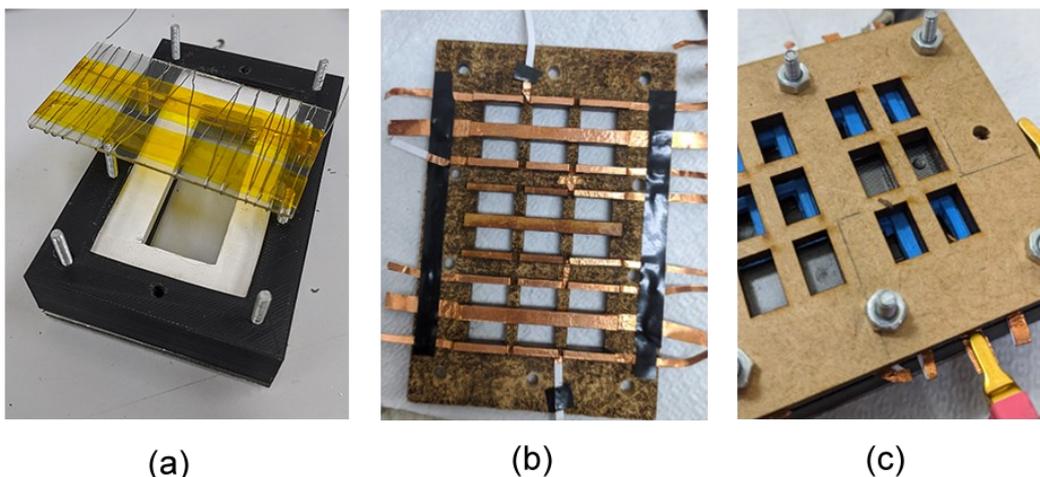


Figura 28 - Porta-amostra desenvolvido para receber os sensores. a) Espaço em branco com a camada de gesso que funciona como isolante térmico e fio de níquel-cromo enrolados em uma lâmina de vidro para servir como resistência elétrica; b) parte superior criada em MDF com as fitas de cobre para realizar o contato elétrico com os sensores; c) porta-amostra pronto para a coleta de dados. Fonte: próprio autor.

O porta-amostras (com os sensores) era conectado ao aparelho *source-meter* que estava ligado a um computador através de quatro cabos *Kelvin-Probe*. Estabelecia-se uma diferença de potencial entre os terminais do sensor e a corrente elétrica gerada era monitorada enquanto uma substância era gotejada sobre o dispositivo com o auxílio de uma micropipeta. Após o contato entre a substância e o sensor, a resposta da corrente elétrica variava em razão das interações físico-químicas entre o OG e a substância. Dessa forma, como resultado da medida obteve-se curvas de corrente elétrica em função do tempo. Tais curvas apresentaram comportamentos distintos, de acordo com a natureza da substância gotejada - uma espécie de impressão digital.

Durante as medidas, a temperatura dos sensores foi mantida próxima de 64 °C. Esse procedimento garantiu o aumento da taxa de evaporação da substância gotejada, reduzindo o tempo necessário para a coleta dos dados e a dependência da temperatura ambiente, tornando o processo mais reprodutível, além de evidenciar a influência de parâmetros termodinâmicos no processo de transdução, como por exemplo, a temperatura de ebulição e capacidade térmica da substância analisada.



Figura 29 - Gota de água em contato com um sensor durante a coleta de dados. Fonte: próprio autor.

A dinâmica do processo de coleta de dados é representada pela Figura 30. A corrente elétrica permanece constante até o momento em que a solução entra em contato com o sensor. A partir desse momento, é registrado uma queda abrupta na corrente que rapidamente alcança um valor inferior ao inicial e lentamente retorna a esse valor à medida que a solução evapora.

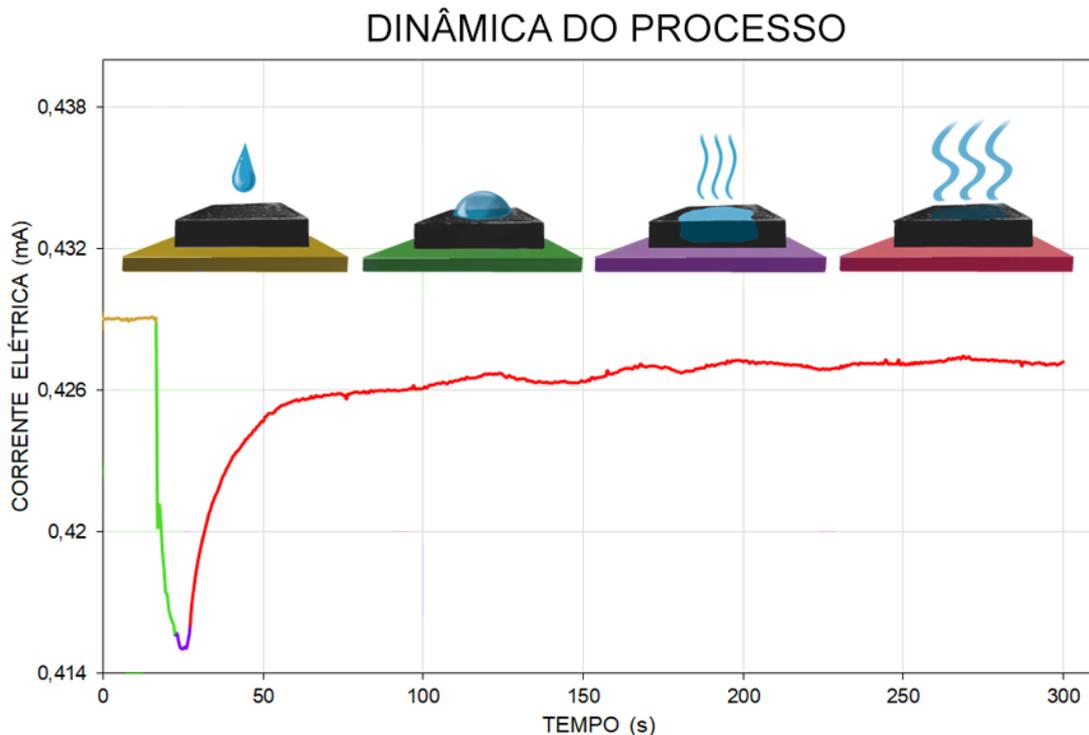


Figura 30 - Dinâmica do processo de coleta de dados. Adaptada de [41].

4.2.6. Análise e tratamento dos dados

Toda a análise e tratamento dos dados descritos nessa seção foram realizados através das linguagens de programação Python (a rotina de programação utilizada está disponível no apêndice B).

O *source-meter* nos fornece dados da tensão e da corrente elétrica em função do tempo, mas para as análises usou-se como referência a resistência elétrica ($R = V/i$), visto que a tensão aplicada poderia variar e a variação da resistência elétrica seria um parâmetro do dispositivo que dependeria apenas do líquido. Assim, com os dados da tensão aplicada e a corrente em função do tempo, determinamos os valores correspondentes da resistência elétrica durante o mesmo intervalo de tempo (Figura 31).

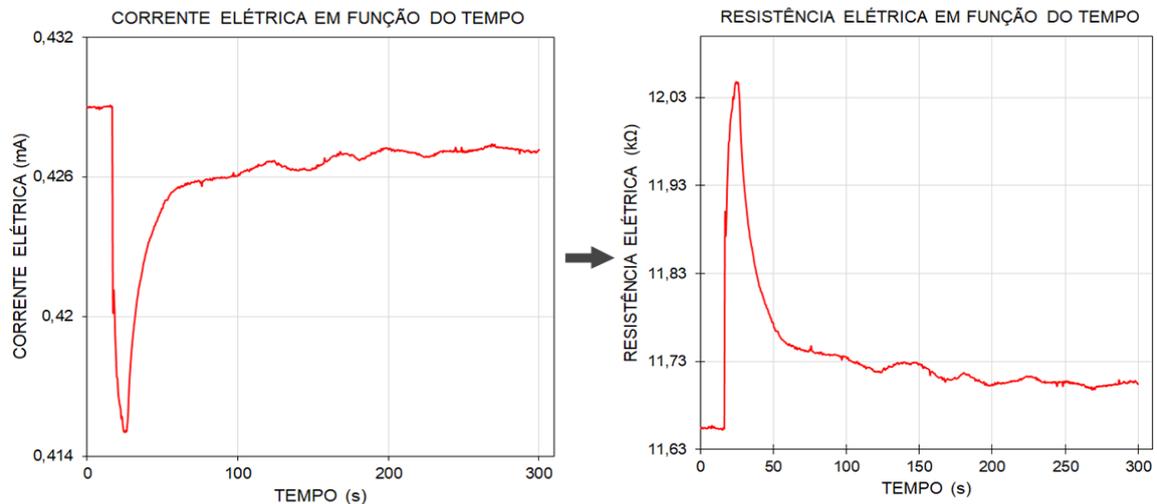


Figura 31 - Representação do tratamento dos dados realizados em Python para transformar a curva da corrente em curva da resistência elétrica. Fonte: próprio autor.

Para suprimir os ruídos presentes nas curvas, aplicou-se um filtro de suavização denominado Savitzky-Golay [50] (Figura 32).

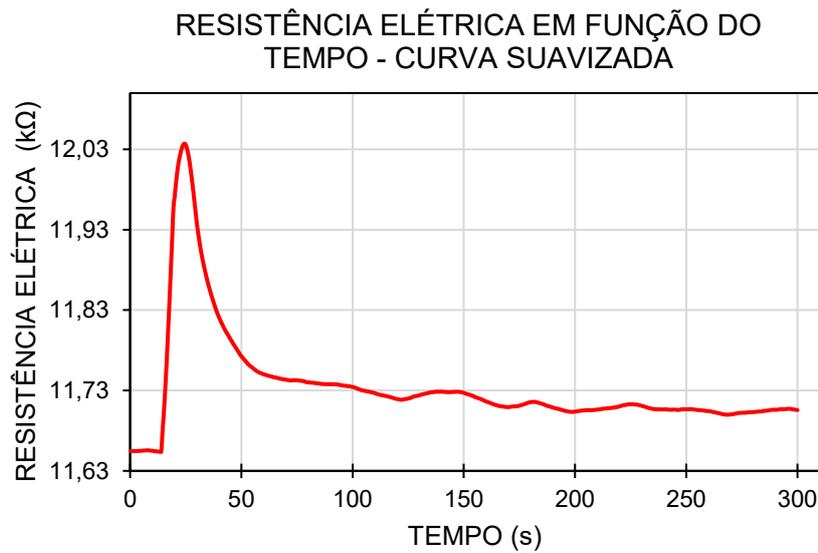


Figura 32 – Curva da resistência elétrica em função do tempo suavizada com o filtro Savitz-Golay. Fonte: próprio autor.

Como o processo de gotejar a solução sobre o dispositivo era manual e, portanto, dependia do operador, o tempo em que a gota entrava em contato com o sensor em relação ao início da medida nem sempre era o mesmo. Dessa forma, um algoritmo foi desenvolvido para identificar o momento em que a solução era gotejada (quando houvesse uma mudança abrupta no valor da resistência), realizando uma média de todos os valores de resistência elétrica anteriores a esse momento (Figura 33). Essa média foi considerada como resistência inicial R_0 .

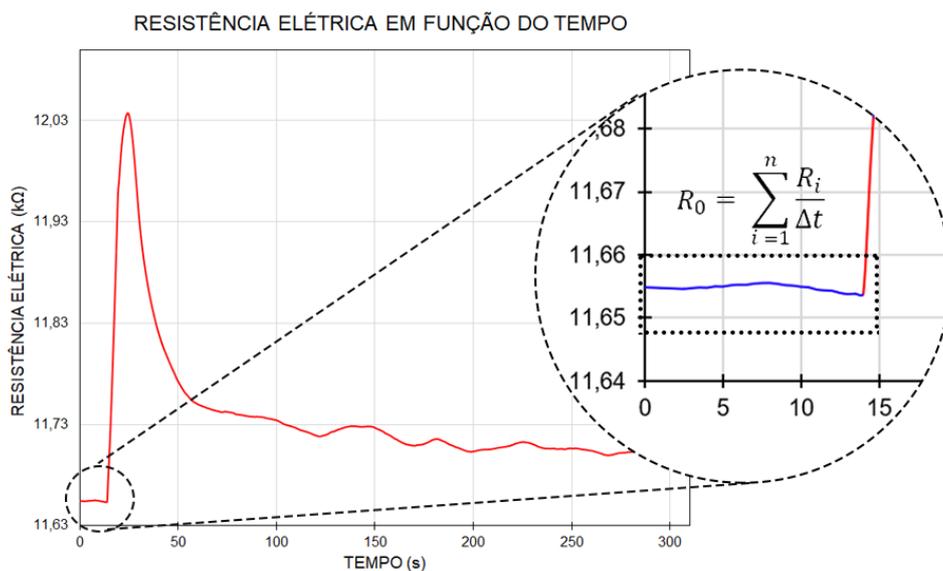


Figura 33 - Curva de resistência de um sensor com ampliação dos valores de R que antecederam o momento em que o solvente entra em contato com o dispositivo. Fonte: próprio autor.

Para facilitar a Análise de Componentes Principais, após identificar o momento em que a solução era gotejada e realizar a média, o programa descartou todos os valores de resistência registrados até aquele momento. Dessa forma, teve-se um conjunto de medidas iniciando exatamente quando a gota entrava em contato com o sensor (Figura 34).

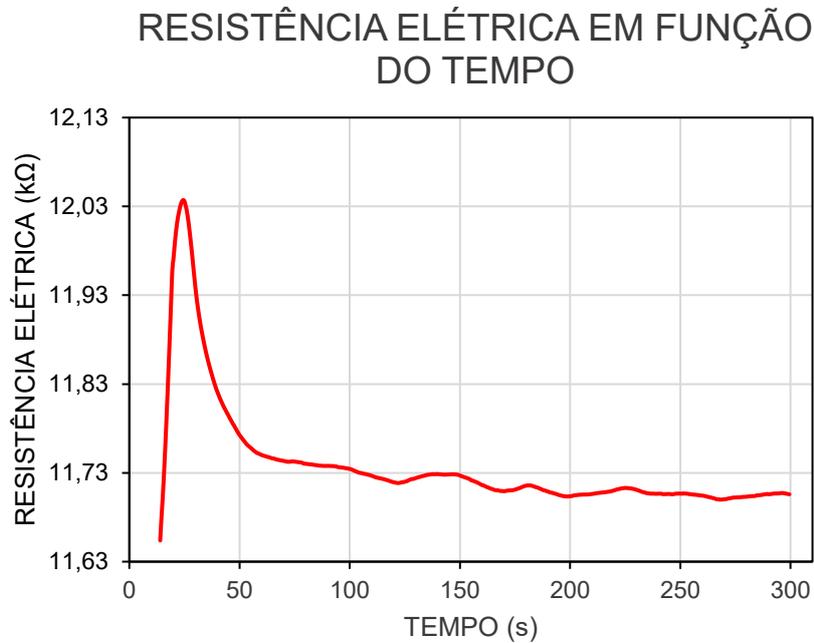


Figura 34 - Curva da resistência elétrica de um sensor cujos valores de R que antecedem o momento em que a solução era gotejada foram descartados.
Fonte: próprio autor.

A partir do tratamento descrito dos valores da resistência, foi calculado o ganho: a quantidade que uma grandeza varia em relação ao seu valor inicial. Utilizou-se esse método por ele ser uma quantidade normalizada e que permite a comparação quantitativa do comportamento dos sistemas, visto que, apesar do processo de fabricação dos sensores garantir dispositivos semelhantes, os valores de suas respectivas resistências iniciais não eram iguais. Seis ganhos de resistência do etanol estão representados na Figura 35.

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (3.1)$$

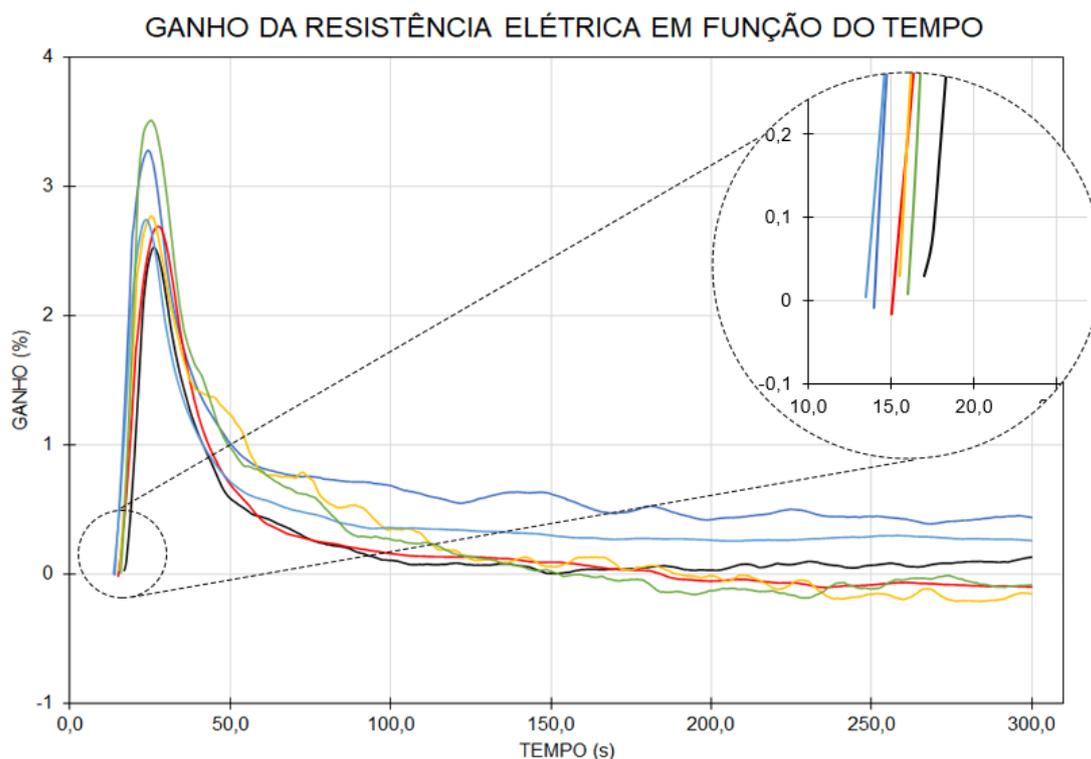


Figura 35 - Sobreposição das curvas dos ganhos de resistência elétrica de 6 sensores após entrarem em contato com etanol. Fonte: próprio autor.

Como a quantidade de dados retirados no processo que identificava o momento em que a solução era gotejada não era igual para cada medida, foi necessário criar uma rotina de programação que excluísse determinada quantidade de valores finais, baseando-se no tamanho da menor amostra, de modo que todas as medidas da coleção estivessem compreendidas no mesmo intervalo de tempo. A Figura 36 exemplifica esse processo.

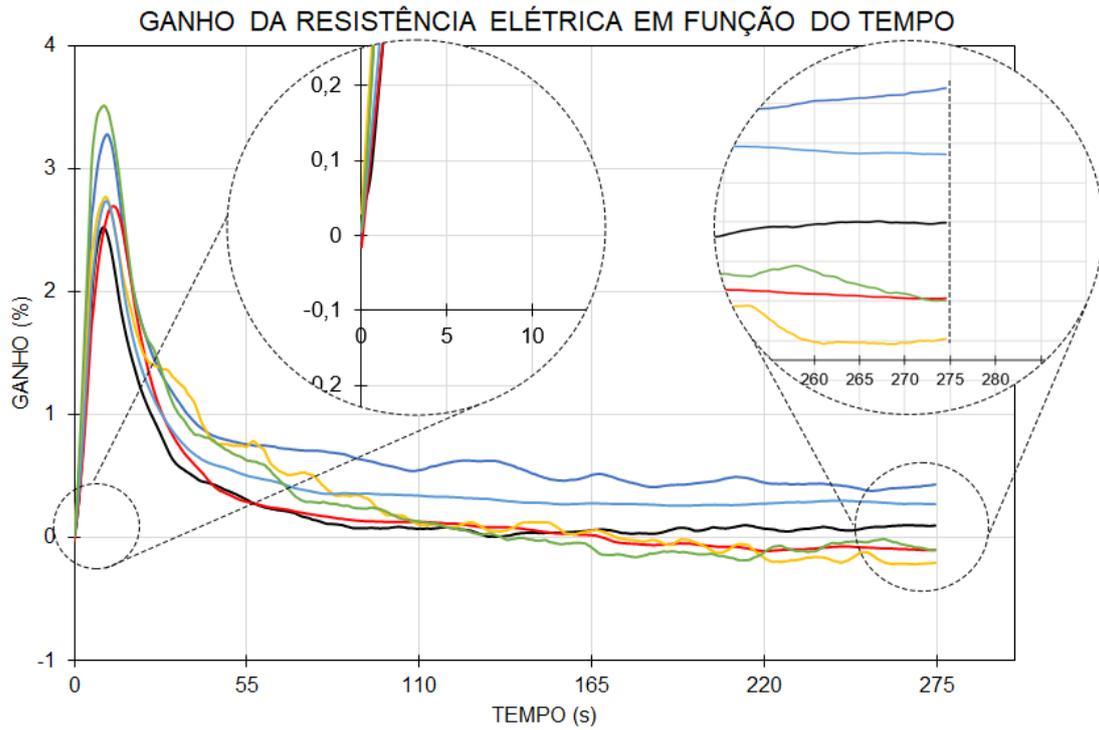


Figura 36 - Curvas do ganho de resistência elétrica iniciando em $t = 0$ s e com a mesma quantidade de valores no eixo do tempo. Fonte: próprio autor.

5. RESULTADOS

Os resultados obtidos com os testes de otimização dos sensores são abordados nesse capítulo, bem como os dados do ganho de resistência elétrica de 5 solventes e seus respectivos tratamentos realizados através do método de Análise de Componentes Principais.

5.1. Otimização dos Sensores

Os primeiros filmes de OG desenvolvidos para este trabalho (Figura 37) foram produzidos a partir do método de filtração à vácuo, pois aproveita-se a própria membrana de filtração como substrato e gerava-se filmes extremamente homogêneos e reprodutíveis.

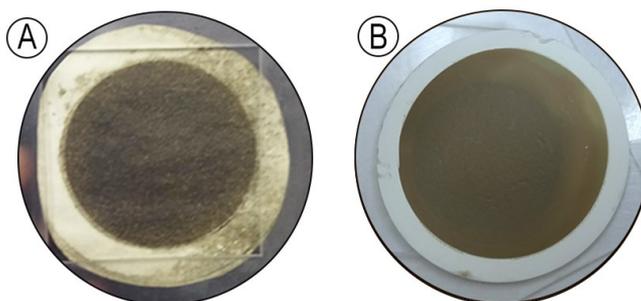


Figura 37 - Filmes de OG obtidos a partir do método de filtração à vácuo: a) filme de OG sobre membrana de celulose; b) filme de OG sobre membrana de acetato de celulose. Fonte: próprio autor.

Após a filtração, os filmes foram submetidos ao processo de fotorredução. O primeiro *design* dos sensores e os resultados de sua produção estão apresentados na Figura 38.

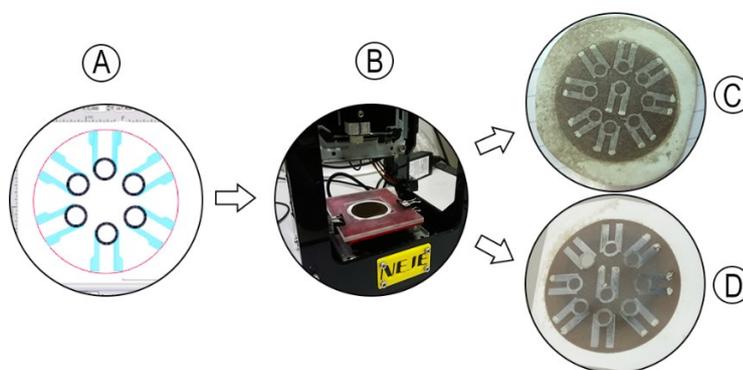


Figura 38 - A potência do laser variava de acordo com o substrato: para a membrana de 1,25 mm, utilizou-se 80% da potência máxima; para a membrana cujos poros são 0,25 μm , usou-se apenas 45% da potência máxima. Fonte: próprio autor.

Esse primeiro modelo (*design* e substrato) apresentou diversos problemas que impossibilitaram sua atuação como sensor de líquidos. O primeiro deles foi o fato de que o substrato sendo composto basicamente de celulose, deformava assim que entrava em contato com a substância gotejada. Em relação ao *design*, o problema encontrado foi a dificuldade em gotejar a solução exatamente na mesma região (circunferência não reduzida) de cada sensor.

A segunda abordagem foi transferir o filme da membrana para um outro substrato. Testou-se em lâmina de vidro e fita Kapton. Essa transferência fazia uso de acetona para dissolver a membrana de forma que apenas o filme de OG permanecesse preso ao substrato. O maior problema encontrado nesse método foi a dificuldade em retirar o acetato de celulose que não era dissolvido pela acetona, de modo que frequentemente os filmes eram danificados (Figura 39).

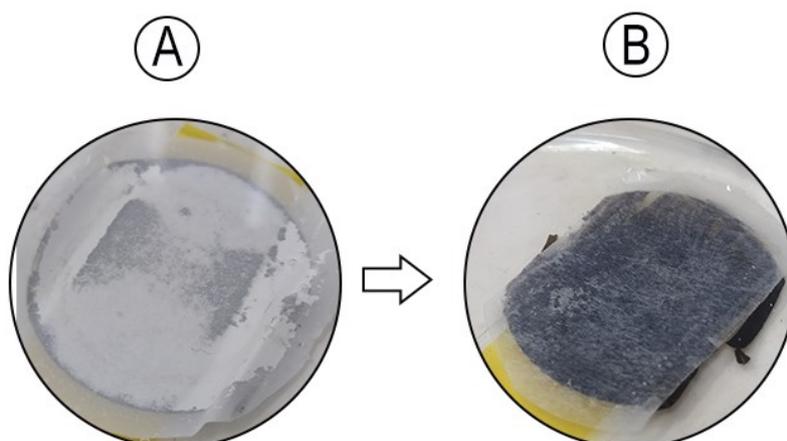


Figura 39 - Processo de transferência do filme de óxido de grafeno para fita Kapton a partir da dissolução uma membrana de acetato de celulose em acetona. Fonte: próprio autor.

Diante dos empecilhos mostrados, optou-se por alterar o método de produção dos filmes. Então, a deposição do material foi realizada com o auxílio de um aerógrafo que utilizava uma tinta de OG para pintar lâminas de vidro cobertas com fita *Kapton* (como explicado na seção 4.2.2). Em relação ao *design*, mostrou-se mais interessante utilizar o modelo interdigitado, visto que, dessa forma, a substância poderia ser gotejada em qualquer região do sensor e a resposta elétrica seria a mesma.

Portanto, após definir o *design* e o substrato, foi necessário determinar os parâmetros ideais utilizados pela gravadora a laser para o processo de fotorredução dos filmes de OG. A primeira etapa foi avaliar o comportamento da resistência elétrica em função da velocidade de passo dos motores da gravadora (Figura 40).

RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE PASSO

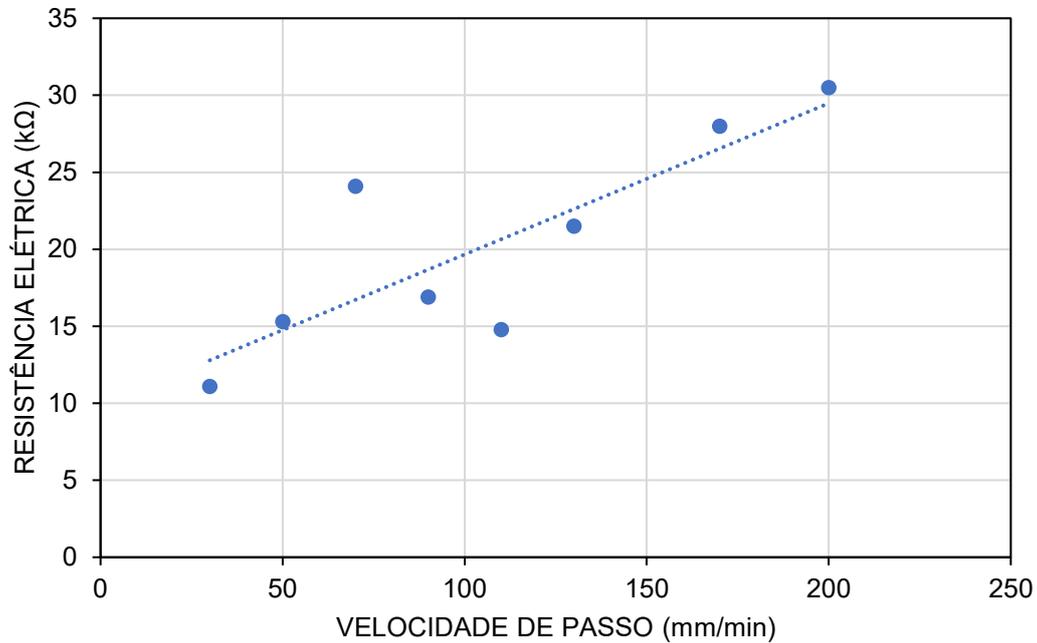


Figura 40 - Relação da resistência elétrica dos filmes de OG fotorreduzidos com a velocidade de passo da gravadora a laser. Para esse gráfico, foi utilizado 100% da potência do laser. Nota-se uma tendência linear da entre as duas grandezas. Fonte: próprio autor.

Em seguida, estudou-se o comportamento da resistência elétrica frente à variação da potência utilizada do laser (Figura 41). Aqui a potência está sendo representada em porcentagem, pois é dessa forma que o Inkscape se baseia para enviar as informações a gravadora a laser.

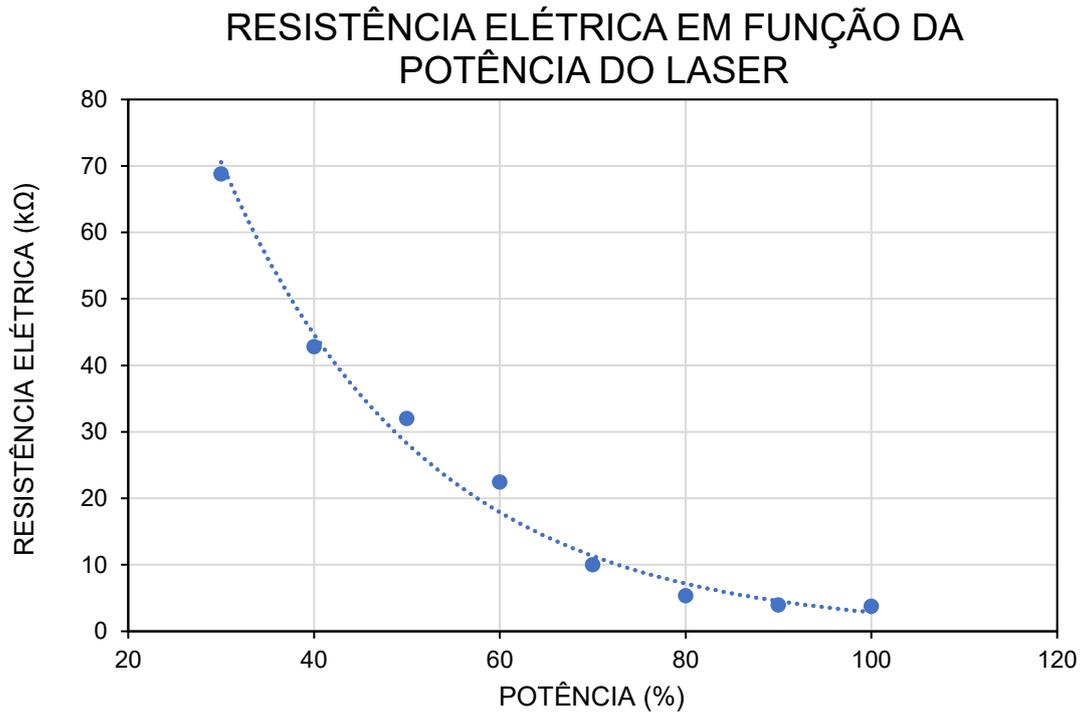


Figura 41 - Relação da resistência elétrica dos filmes de OG fotorreduzidos com a potência do laser. Para esse gráfico, foi adotada a velocidade de 50 mm/min como velocidade de passo.
Fonte: próprio autor.

Outro parâmetro importante de ser analisado foi a resolução do laser em relação a potência (Figura 42).

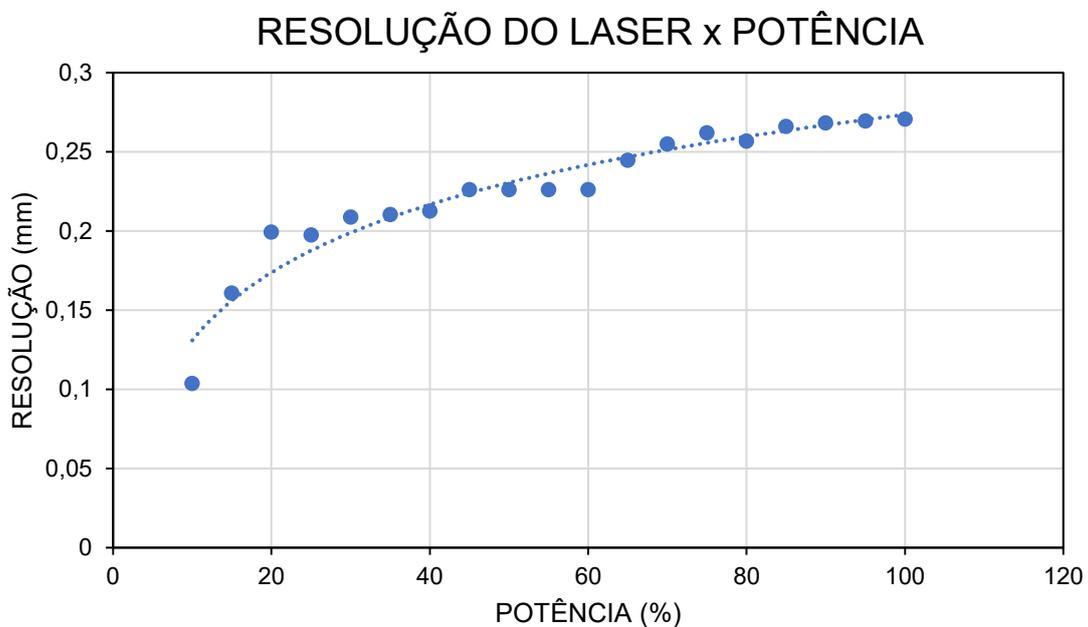


Figura 42 – Largura das linhas em função da potência. Fonte: próprio autor.

Para determinar a espessura das linhas, registrou-se uma fotografia de um paquímetro digital aberto em 0,5 mm próximo a um filme de OG com linhas reduzidas

pelo laser sob diversos valores de potência e com velocidade de passo fixada em 50 mm/min (Figura 43). A largura registrada pelo paquímetro serviu como referência para o cálculo das espessuras das linhas.

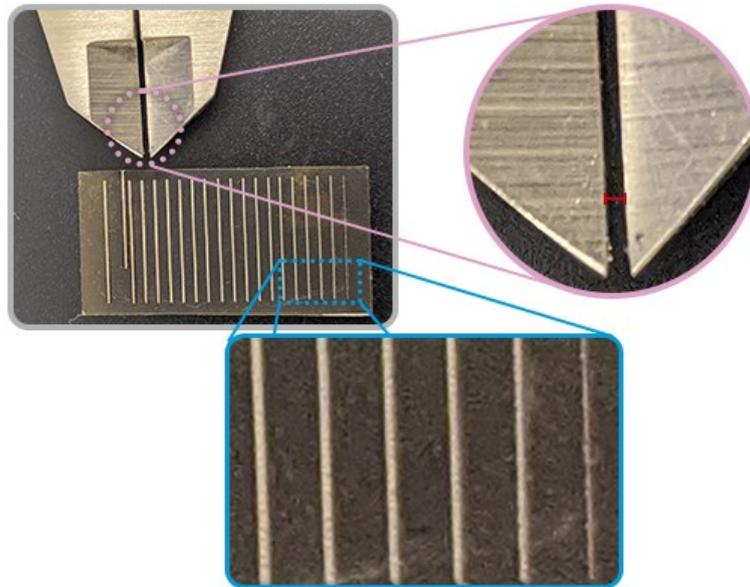


Figura 43 – Imagens que serviram de referência para calcular as larguras das linhas desenhadas pelo laser nos filmes de OG. Fonte: próprio autor.

Os parâmetros apresentados na Figura 44 foram considerados ideais para o trabalho proposto nessa dissertação, baseando-se principalmente no valor da resistência e na qualidade dos circuitos desenhados (reduzidos). Ou seja, considerou-se ideal a relação entre velocidade do passo e potência do laser os valores que fornecessem as menores resistências possíveis e que preservassem as definições e dimensões do modelo criado no Inkscape.

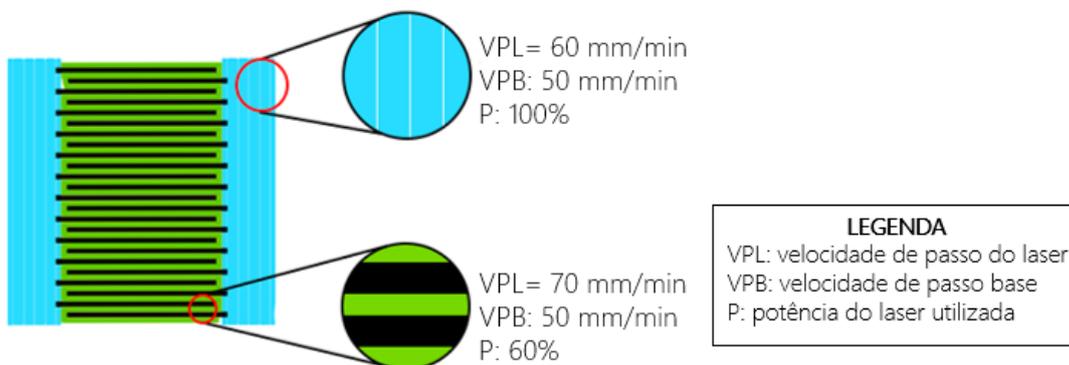


Figura 44 - Parâmetros utilizados para a fotorredução dos sensores. Fonte: próprio autor.

Tratando-se do porta-amostra, foi necessário realizar um mapa de temperatura de cada espaço reservado para os sensores, de modo a verificar se para uma dada corrente elétrica (que alimentava a placa-aquecedora) a temperatura era mesma, assegurando que o comportamento da curva da variação da resistência elétrica para cada solução fosse dependente apenas da natureza físico-química do material e não de fatores externos, como a temperatura da sala. Para essa tarefa, utilizou-se uma câmera térmica cujas fotografias estão presentes na Figura 45.

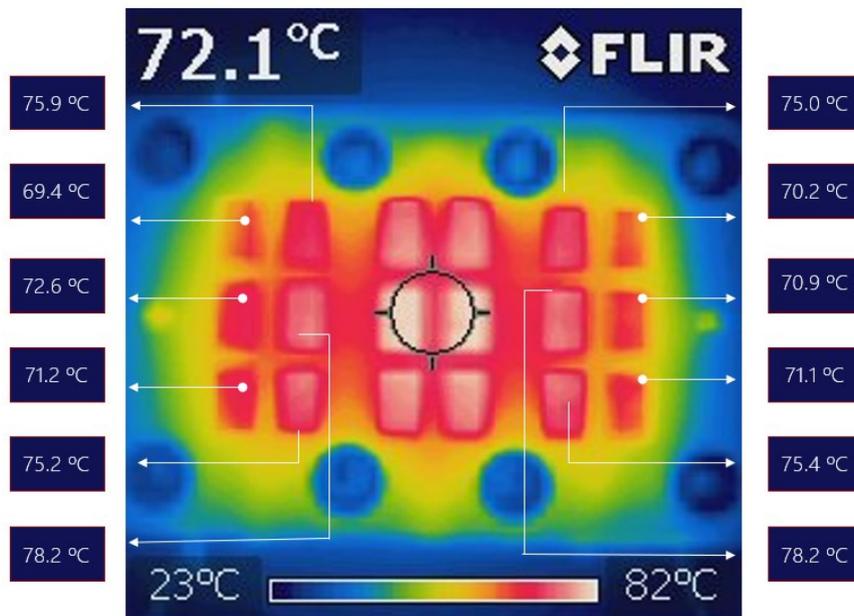


Figura 45 – Mapa de temperatura dos espaços do porta-amostra reservados para os sensores. Fonte: próprio autor.

Durante o processo de desenho do porta-amostra, a ideia inicial era criar um dispositivo capaz de alocar 18 sensores ao mesmo tempo, de modo que enquanto a coleta de dados era realizada em 1, os outros 17 permaneceriam em equilíbrio térmico com a placa-aquecedora. Entretanto, como pode-se notar na Figura 45, os espaços reservados aos sensores não permaneciam com a mesma temperatura em razão da geometria de enrolamento da serpentina que constituía a placa-aquecedora. Dessa forma, a quantidade de sensores alocados teve uma redução de 18 para 4.

Um outro parâmetro a ser considerado foi a relação entre a resistência elétrica dos sensores e a temperatura a qual se encontravam. Para entender esse comportamento, registrou-se a variação da resistência durante o intervalo de aquecimento (0 a 90 °C) do porta-amostra e a cada 5 minutos a temperatura do sensor era monitorada com o auxílio da câmera térmica. Os dados dessa etapa estão representados pelas Figuras 46.

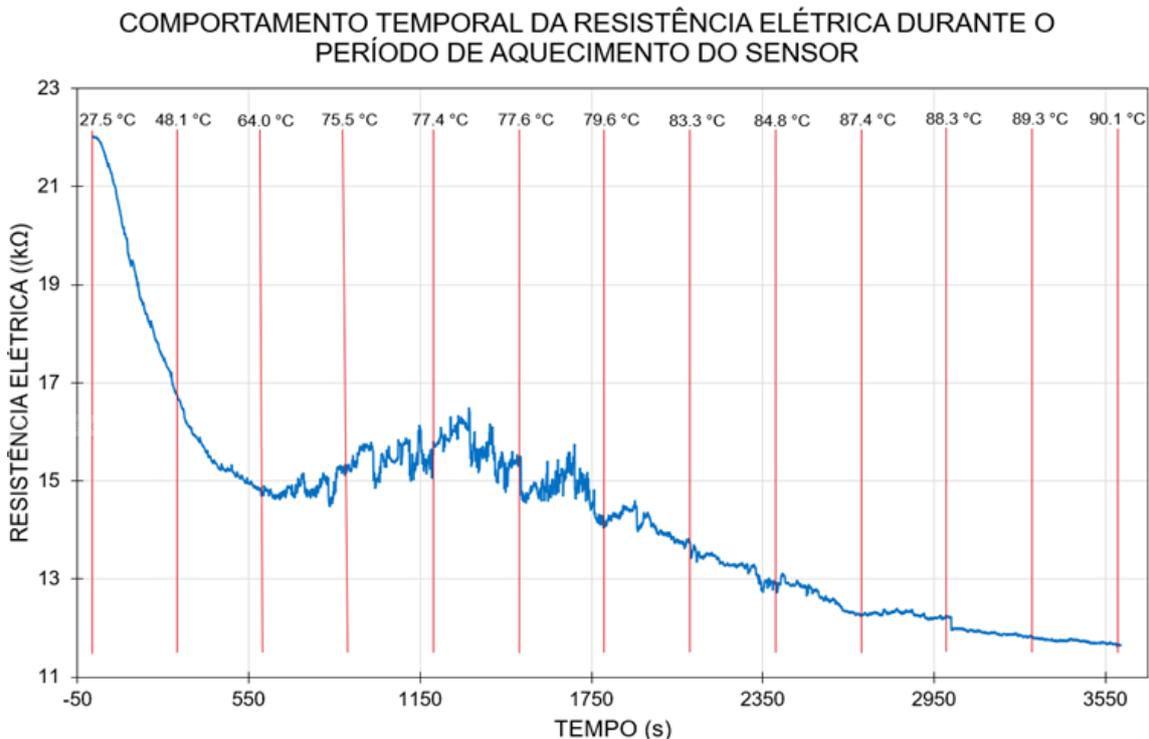


Figura 46 - Resistência elétrica de um sensor a medida que é submetido a um aumento da temperatura. Fonte: próprio autor.

Com os dados da Figura 46, criou-se um gráfico que demonstra a dependência da resistência elétrica em função da temperatura (Figura 47). É possível notar que as duas grandezas são inversamente proporcionais e com os devidos ajustes, o sensor tem potencial para se tornar um sensor de temperatura.

A relação inversamente proporcional entre a resistência e a temperatura pode ser explicada por meio do modelo de condução elétrica 2D-VRH (*variable range model*) desenvolvido por Mott [51] visando explicar a condução elétrica em materiais desordenados em baixa temperatura. Nesse modelo, os elétrons são os portadores de carga e se movem saltando para estados localizados. Com o aumento da temperatura, a distância do salto diminui acarretando numa redução da resistência elétrica [52].

RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

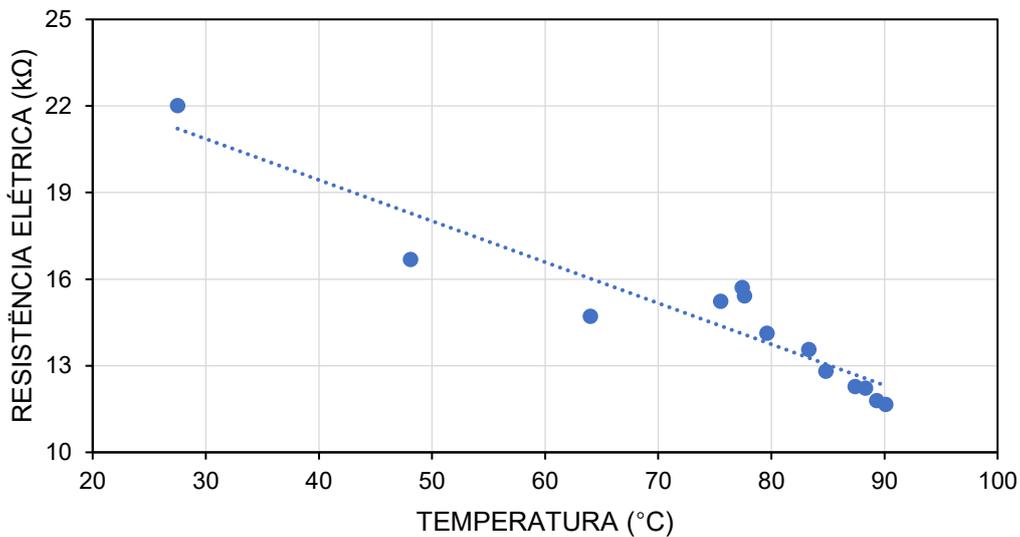


Figura 47 – Dependência da resistência elétrica do sensor em função da variação da temperatura. Fonte: próprio autor.

Para avaliar a estabilidade da resistência elétrica, a grandeza foi monitorada durante 1h a uma temperatura constante de 90 °C. Apresentou uma variação máxima de apenas 0,80% (Figura 48).

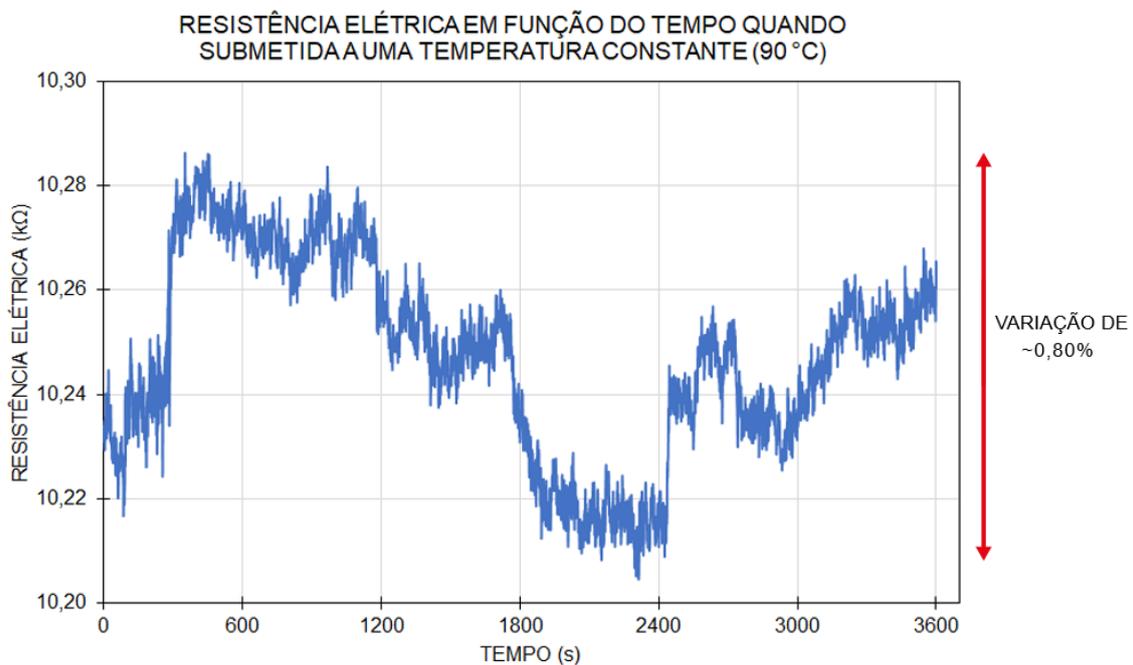


Figura 48 – Variação da resistência elétrica de um sensor submetido a uma temperatura constante de 90 °C durante 1 hora. Fonte: próprio autor.

5.2. Análise de solventes

Para estudar a eficiência e aplicabilidade dos transdutores produzidos, as primeiras soluções testadas foram solventes, cujas propriedades físico-químicas são conhecidas. Para tanto, usamos água-DI, etanol, etilenoglicol, dimetilformamida e acetona.

A Figura 49 representa o gráfico do ganho de resistência elétrica de 30 sensores quando 3 μL de solvente foram gotejados sobre os dispositivos. Todas as medidas foram realizadas a uma temperatura de aproximadamente 64 °C.

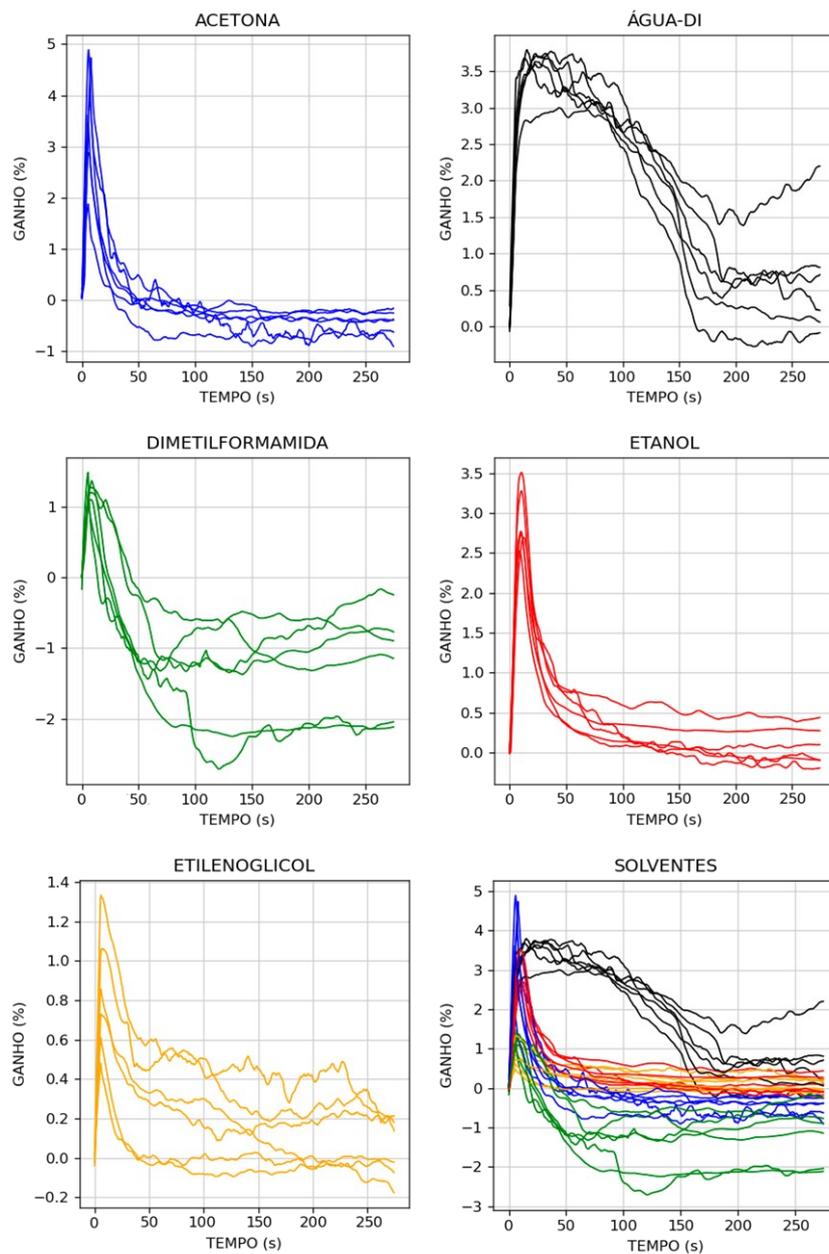


Figura 49 - Ganhos de resistência elétrica dos sensores quando em contato com os solventes.

Com os dados apresentados pelos gráficos da Figura 49, foi possível criar um novo gráfico (Figura 50) a partir do método de Análise dos Componentes Principais. A matriz de covariância foi construída assumindo cada ponto do eixo do Ganho como uma variável. Portanto, criou-se uma matriz quadrada $C_{275 \times 275}$ cuja quantidade de autovetores autovalores associados também é 275.

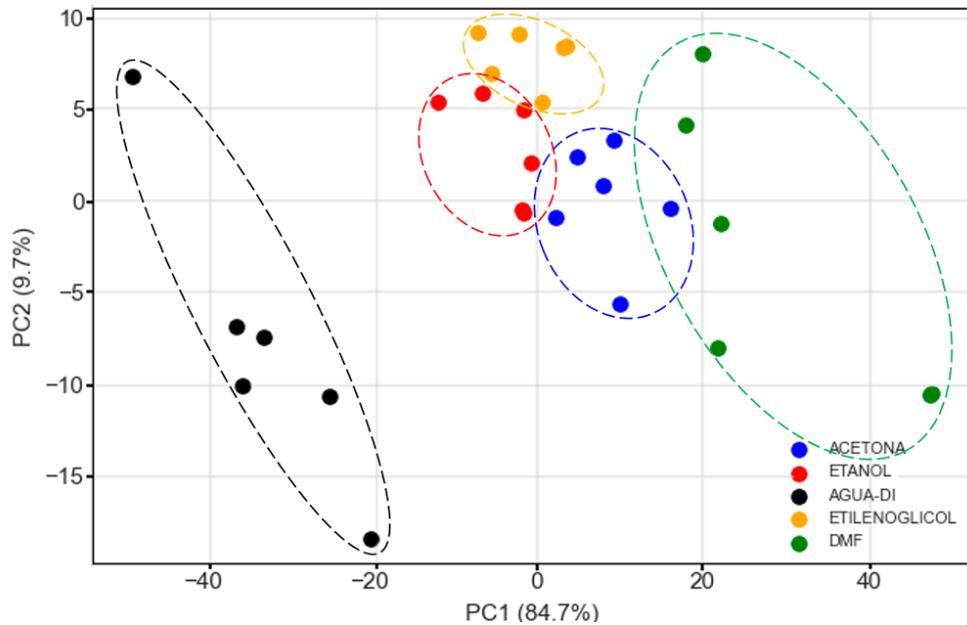


Figura 50 - Análise dos Componentes Principais de dados do ganho de resistência dos sensores para 5 solventes. Fonte: próprio autor.

É possível verificar que apesar de não haver sobreposição de pontos, todos os solventes com exceção da água-DI estão muito próximos. Uma forma de aumentar a eficiência dos sensores e a distância entre os pontos do PCA foi reduzir o intervalo de análise dos dados. Passou-se a considerar o intervalo de tempo de 0 a 75 segundos e não mais de 0 a 275 segundos. O resultado dessa alteração é mostrado na Figura 51:

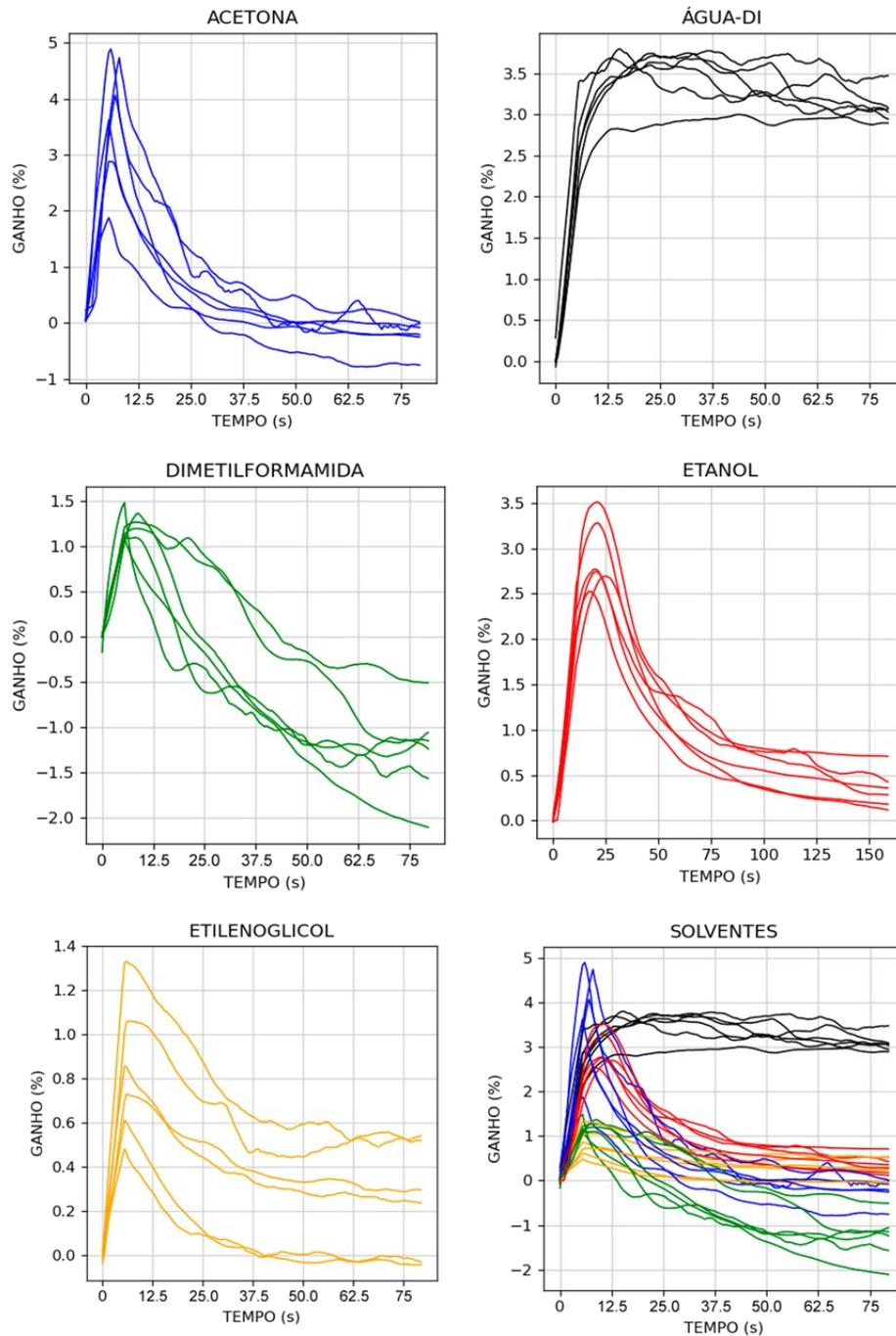


Figura 51 – Ganhos da resistência elétrica durante o intervalo de tempo de 0 a 75 segundos. Fonte: próprio autor.

Aplicando o Método de Análise de Componentes Principais no novo conjunto de dados, tem-se (Figura 52):

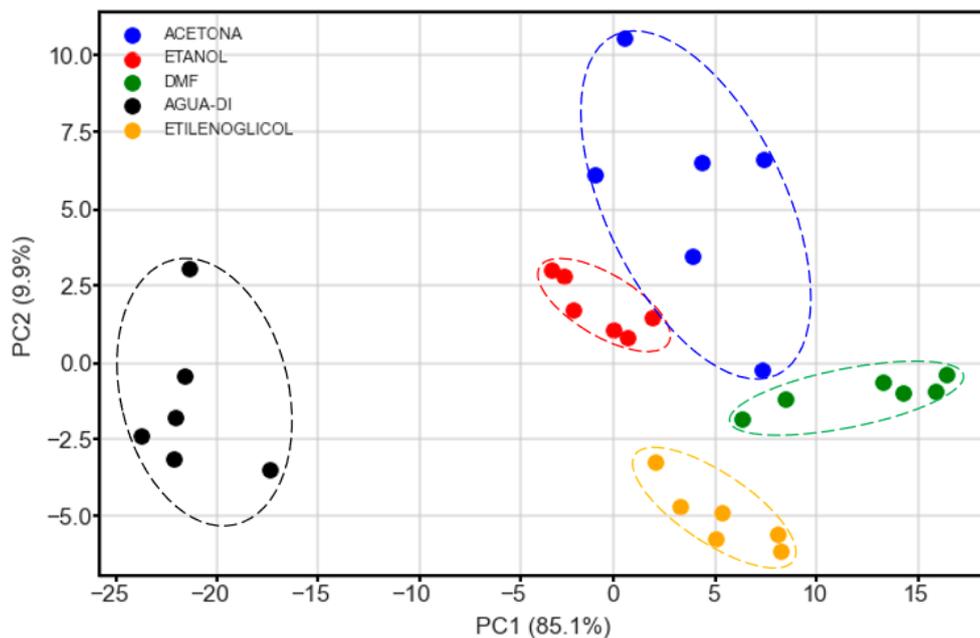


Figura 52 - Análise dos Componentes Principais de dados do ganho de resistência dos sensores para 5 solventes. Fonte: próprio autor.

Visivelmente, a separação dos grupos de solvente foi maior quando considerado o conjunto de dados de 75 segundos. Isso se deve ao fato de que a partir do momento em que as curvas dos ganhos retornam ao valor inicial (ou algo próximo dele), há uma sobreposição de pontos que faz com que a correlação entre os pontos de curvas de solventes distintos aumente. Dessa forma, ao fazer a transformação de mudança de base, os pontos que caracterizam solventes diferentes acabam ficando mais próximos, dificultando a separação dos materiais. Descartando o conjunto de dados finais das medidas, descarta-se tais pontos que aumentam a correlação de solventes diferentes e aumenta-se a eficiência do sensor.

5.2. Análise de etanol e etanol adulterado

Após os testes com os solventes, realizou-se a análise entre etanol absoluto (99.5%) e etanol adulterado com água-DI (na proporção em massa de 92% de etanol absoluto para 8% de água-DI) (Figura 53).

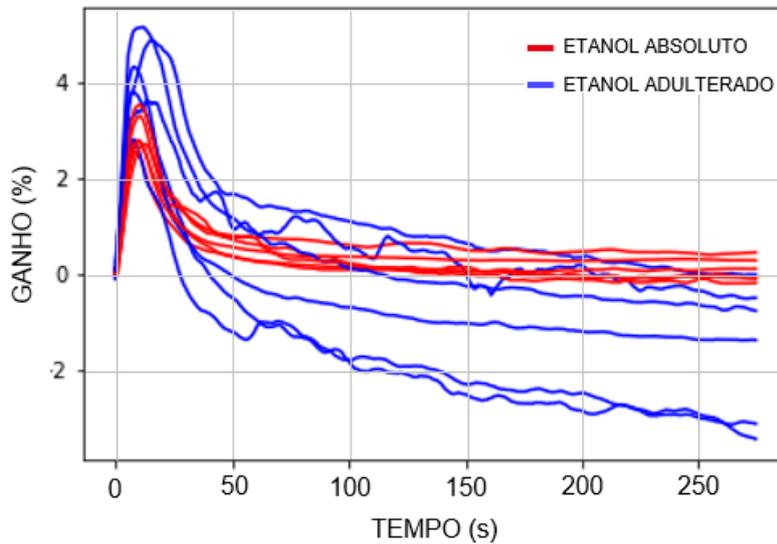


Figura 53 - Ganhos de resistência do Etanol Absoluto e Etanol Adulterado. Fonte: próprio autor.

Em seguida, os dados foram tratados e submetidos ao PCA. A Figura 54 representa o gráfico gerado pelo método de Análise de Componentes Principais. É possível notar que os sensores foram capazes de distinguir as duas substâncias.

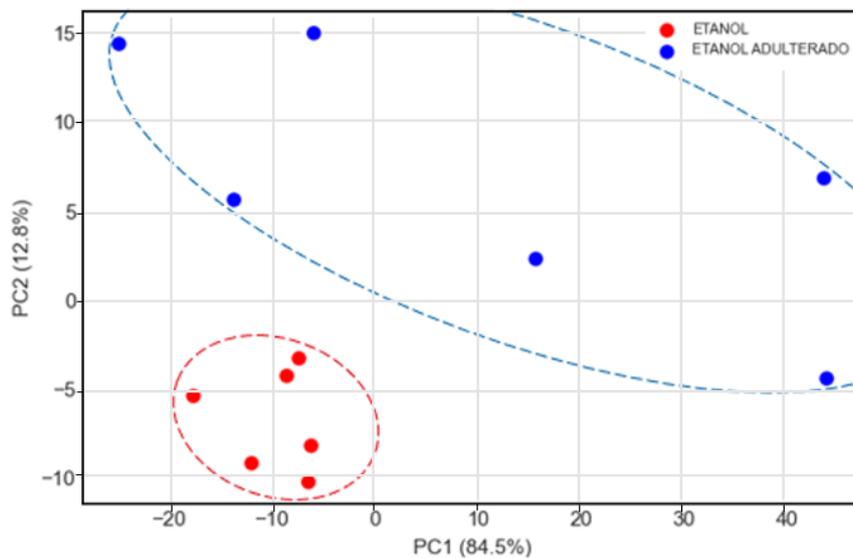


Figura 54 - PCA das curvas de Etanol Absoluto e Etanol Adulterado. Fonte: próprio autor.

5.3. Mecanismos de transdução

A partir da análise dos gráficos da Figura 49, pode-se propor hipóteses que tentam explicar os mecanismos de transdução envolvidos nas medidas dos solventes.

O primeiro deles é a largura da curva que foi considerada como a distância entre os dois pontos que interceptam a curva do ganho da resistência a partir da meia-altura, como mostrado na Figura 55.

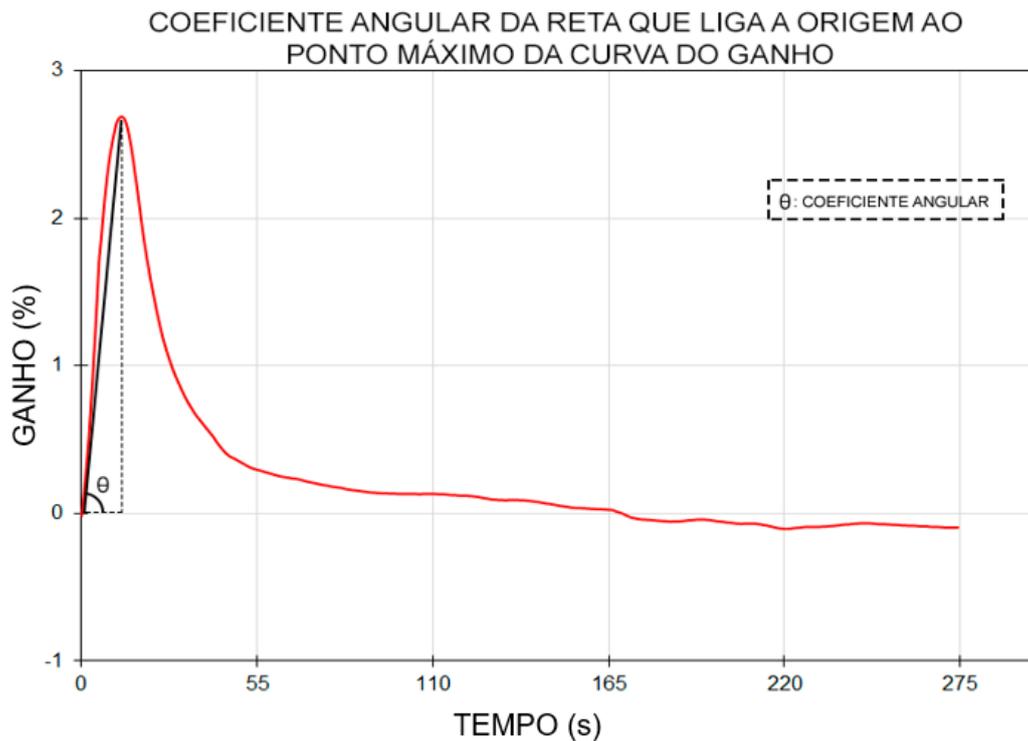


Figura 55 - Esquema para determinar a largura da curva do ganho de resistência dos sensores.
Fonte: próprio autor.

Após calcular a largura média da curva de todos os solventes e seus respectivos desvios-padrão, foi possível construir o gráfico presente na Figura 56 que relaciona tais valores com a capacidade térmica de cada elemento analisado.

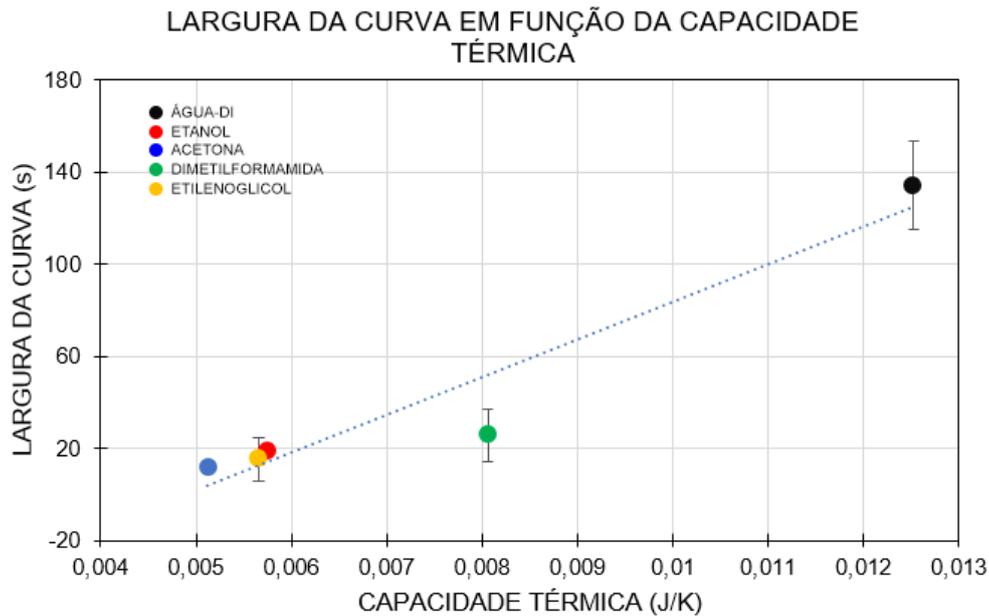


Figura 56 – Relação da largura da curva em função da capacidade térmica dos solventes analisados. Fonte: próprio autor.

Nota-se que a largura da curva é diretamente proporcional à capacidade térmica da substância que entra em contato com o sensor. Essa relação era esperada, pois a capacidade térmica pode ser definida como a razão entre a quantidade de calor recebida por um corpo e a variação de temperatura (do corpo) que essa troca de calor provoca. Logo, os solventes com maiores valores de capacidade térmica precisam receber mais calor do sensor para atingir o equilíbrio térmico e sabendo que a temperatura aplicada aos sensores é a mesma (64 °C), essa relação se traduz em um aumento da largura da curva.

Uma outra grandeza que também está envolvida no processo de transdução é o calor específico (quantidade de energia necessária para que cada mol da substância sofra uma variação de temperatura igual a 1 K), o qual foi relacionado com o tempo necessário para a curva alcançar seu valor máximo (Figura 57). Nota-se que são grandezas inversamente proporcionais.

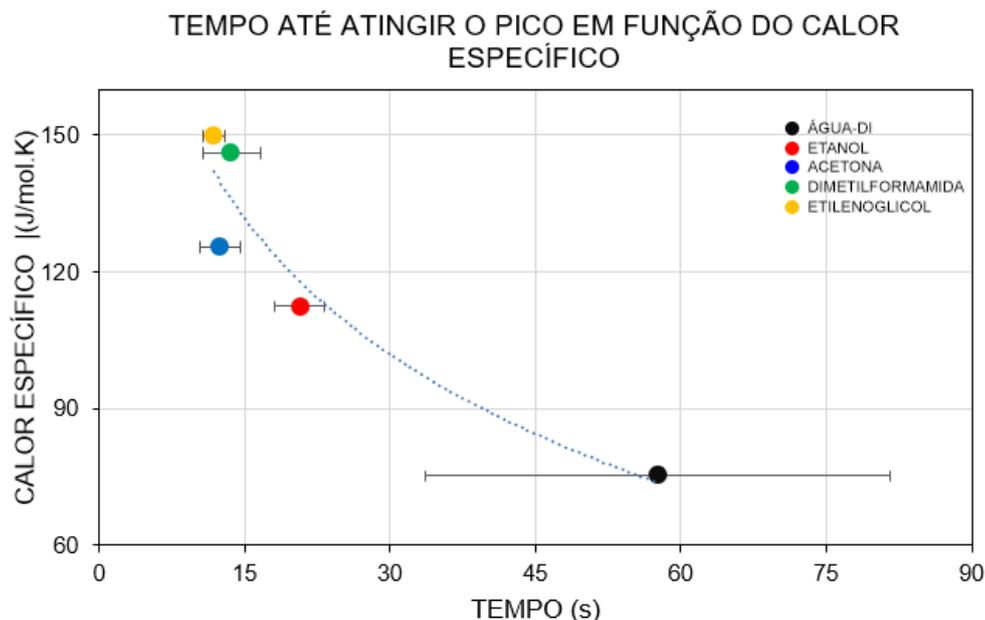


Figura 57 - Relação entre calor específico e tempo necessário para alcançar o ponto máximo do ganho de resistência elétrica. Fonte: próprio autor.

Outra relação notada, foi entre o ganho-máximo e a temperatura de ebulição (temperatura em que uma substância passa do estado líquido para o gasoso). A relação é representada pelo gráfico da Figura 58. Percebe-se que o ganho-máximo médio para os solventes é também inversamente proporcional a temperatura de ebulição.

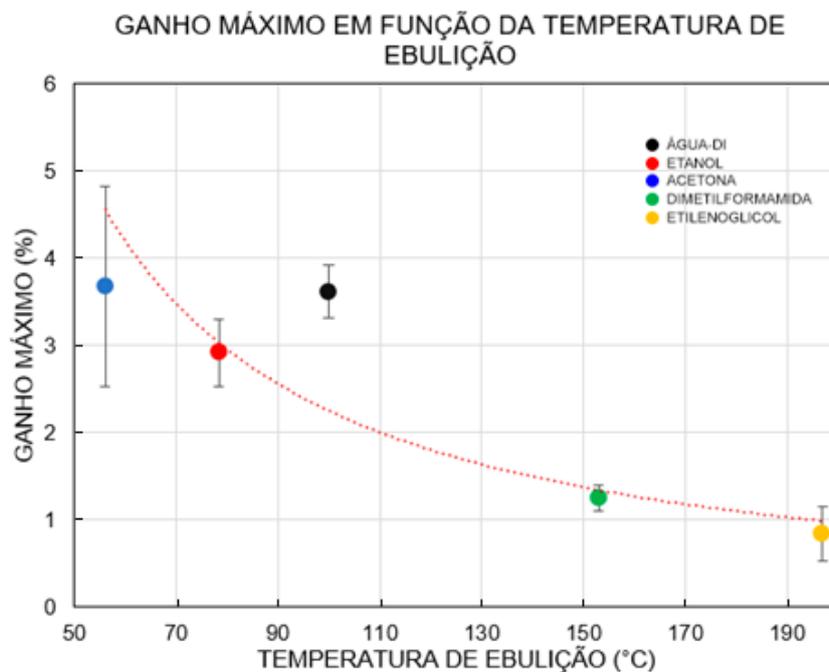


Figura 58 – Relação entre os ganhos máximos e a temperatura de ebulição dos solventes analisados. Fonte: próprio autor.

É intuitivo pensar que a velocidade necessária para o sistema encontrar o pico do ganho esteja relacionada com a volatilidade da solução gotejada, ou seja, com a facilidade

que a solução tem de passar do estado líquido para o gasoso. A grandeza física associada a esse processo é chamada pressão de vapor e pode ser definida como a pressão exercida por um gás (em um sistema isolado) quando a taxa de evaporação e condensação se igualam. A sua fórmula física é dada pela Equação de Antoine [53], cujos parâmetros A, B e C são definidos empiricamente para dada temperatura T.

$$\log(P) = A - \frac{B}{C + T} \quad (5.1)$$

Entretanto, no problema proposto, o sistema não é fechado e as moléculas da solução que evaporam não entram em contato com a superfície do sensor novamente. Porém, como demonstrado no trabalho de Irving Langmuir [54], a taxa de evaporação de uma solução em um sistema aberto ainda está relacionada com a pressão de vapor.

Desse modo, na tentativa de compreender se essa grandeza física constitui um dos mecanismos de transdução dos sensores, calculou-se a taxa de ganho (%/s) de resistência elétrica para cada solvente até o momento em que a curva encontra seu valor máximo (figura 59):

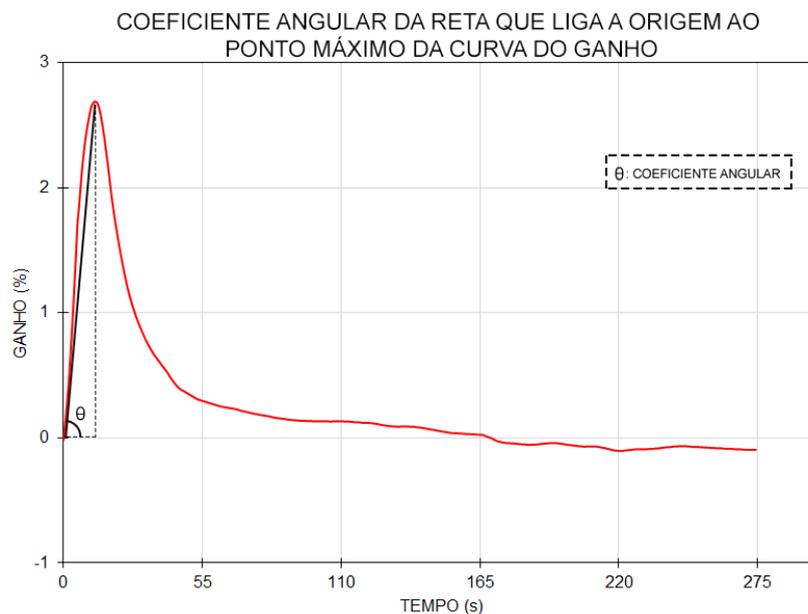


Figura 59 – Coeficiente angular da reta que liga a origem ao ponto máximo da curva para os ganhos de resistência elétrica. Fonte: próprio autor.

Em seguida, gerou-se um gráfico (Figura 60) que relaciona esse coeficiente angular com a pressão de vapor de cada solução gotejada onde é possível verificar uma que as duas grandezas são diretamente proporcionais.

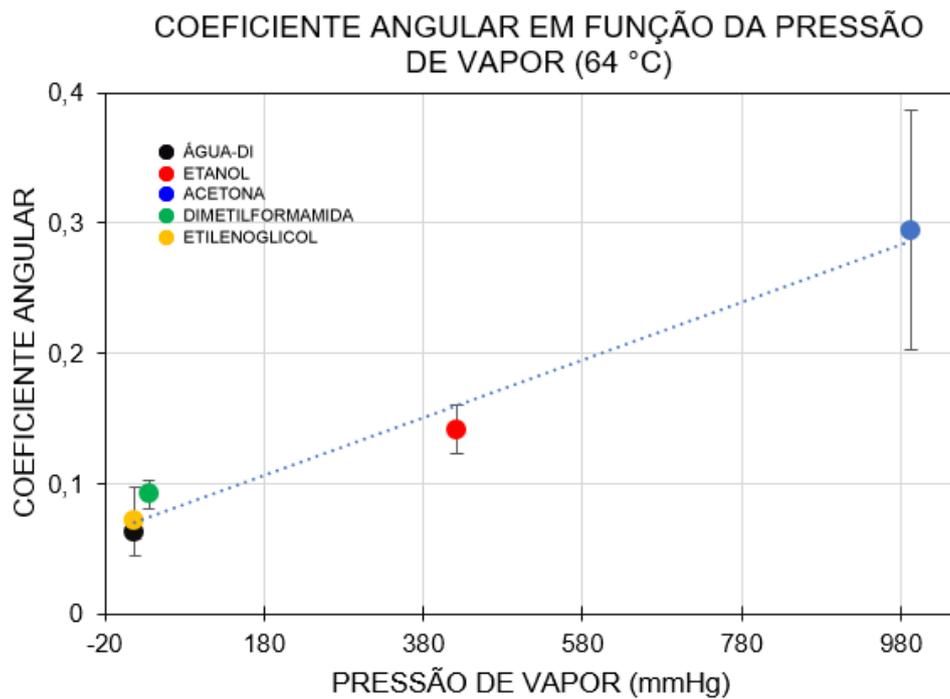


Figura 60 - Relação entre o coeficiente angular da reta que liga a origem ao ponto máximo do ganho de resistência de cada solvente. Fonte: próprio autor.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O sensor nesse trabalho possui um processo de produção relativamente simples e apresenta um grande potencial de aplicação. O mecanismo de fabricação baseado na utilização de filmes de óxido de grafeno reduzidos pelo método a laser é facilmente reprodutível e escalonável.

Os testes com solventes demonstraram as possíveis grandezas físicas relacionadas com o mecanismo de transdução do sensor, as quais são majoritariamente termodinâmicas. O que direciona o trabalho para a aplicação dos sensores em áreas cujas soluções analisadas tenham propriedades termodinâmicas bem distintas. E nesse sentido, foi evidenciada a capacidade dos sensores distinguirem amostras de etanol absoluto e adulterado, demonstrando o potencial de aplicação dos dispositivos.

Além do mais, esse projeto estabelece as bases para o desenvolvimento de novos sensores baseados em OG e OGr que possam ser mais seletivos, voltados para aplicações mais específicas. Essa seletividade pode ser adquirida por meio de processos simples de funcionalização do óxido de grafeno.

Considerando o contexto sócio-econômico-ambiental do estado de Mato Grosso do Sul, uma outra boa aplicação futura para o sensor é a sua funcionalização, tornando-capaz de identificar baixas concentrações de agrotóxicos presentes em soluções aquosas, visto que em um levantamento realizado pela IAGRO (Agência Estadual de Defesa Sanitária Animal e Vegetal) em 2015, o estado ocupava a sétima colocação no ranking de maiores consumidores de agrotóxicos do país [55]. Acredita-se que o desenvolvimento e o aperfeiçoamento desse dispositivo possam auxiliar o monitoramento da qualidade da água em nascentes e em rios.

APÊNDICE A –SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O OG desenvolvido no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada é produzido seguindo as etapas:

- Inicialmente, dilui-se dois mililitros de ácido nítrico em dezoito mililitros de água-DI. A solução é levada ao agitador magnético. Durante o processo de agitação, um grama de grafite em pó é adicionado à solução, seguido da adição de um grama de permanganato de potássio.

- Após vinte minutos de agitação, a mistura deve permanecer em repouso por três horas, de modo que o material mais denso precipite e seja possível separar o material sobrenadante do precipitado e, então, ambos são levados à estufa e mantidos a sessenta graus celsius durante três a quatro horas.

- Após o processo de secagem, os materiais são novamente misturados e levados ao micro-ondas comercial, durante dois ciclos de trinta segundos em potência máxima (900 W).

- Em seguida, o material resultante é misturado a um litro de água-DI. Deixa-se o béquer com a solução em agitação magnética a uma temperatura próxima dos cem graus celsius por no mínimo vinte quatro horas, de modo que no final desse período, pelo menos oitenta por cento do volume da solução tenha evaporado. Ao final dessa etapa, a solução com aproximadamente duzentos mililitros é mantida em repouso durante doze horas, para que seja possível separar novamente o precipitado do sobrenadante. O material restante é levado à estufa e mantido a uma temperatura de sessenta graus celsius durante seis horas.

- O material da etapa anterior é colocado em um béquer de quatrocentos mililitros parcialmente imerso em uma bandeja com água e gelo, sobre um agitador magnético. Adiciona-se 0,65 mg de nitrato de sódio. Lentamente, 35 mL de ácido sulfúrico também são adicionados, seguido pela adição de 4 g de permanganato de potássio. Esse processo exige que a temperatura seja monitorada e não ultrapasse quarenta graus celsius.

- Retira-se a bandeja com a água e gelo, restando apenas o béquer com a solução sobre o agitador magnético. A mistura deve permanecer em agitação durante 72 horas.

- Adiciona-se ao material resultante, cento e cinquenta mililitros de uma solução de ácido sulfúrico diluída em água-DI na proporção em volume de 1:30. Em seguida, são adicionados 4,5 mL de peróxido de hidrogênio. A solução é mantida em agitação por duas horas.

- Para o processo de lavagem, é utilizado uma solução de ácido nítrico diluída em água-DI na proporção em volume de 1:30. Separa-se o material da etapa anterior em tubos de ensaio que são levados para um processo de centrifugação à três mil rotações por minuto durante dez minutos.

- Retira-se com uma pipeta o sobrenadante, e ao material precipitado, adiciona-se a solução de ácido nítrico e água-DI preparada anteriormente. A mistura é levada novamente à centrífuga, o sobrenadante é retirado e a solução de ácido nítrico e água é adicionada. Para garantir uma lavagem eficaz, o processo é repetido quinze vezes.

- Após a lavagem, o material é disposto em sacos de diálise que são imersos em água-DI com o pH igual a 7. A cada quatro horas, a água precisa ser trocada e a cada vinte quatro horas, os sacos de diálise são trocados. O processo perdura até o momento em que o pH da solução chegar a 7.

APÊNDICE B – ALGORITMOS PARA O TRATAMENTO DOS DADOS

CÁLCULO DO GANHO

```
#importando AS BIBLIOTECAS
import pandas as pd
from matplotlib import pyplot as plt
import math

#ABERTURA E TRATAMENTO DOS DADOS DO ARQUIVO .TXT FORNECIDO PELO
SOURCE-METER -----

pd.set_option("display.precision", 9)#Define a precisão dos valores
data = pd.read_csv('NomeDoArquivo.txt', delimiter = '\t', engine= '
python', header = None, names = ['tempo', 'corrente', 'tensao'])
data = data.drop([0])#ABERTURA DO ARQUIVO .txt NOMEANDO AS COLUNAS

#SUBSTITUIÇÃO DA ", " POR "."

data["tempo"] = data["tempo"].str.replace(",",".").astype(float)
data["corrente"] = data["corrente"].str.replace(",",".").astype(float)
data["tensao"] = data["tensao"].str.replace(",",".").astype(float)

#GERANDO A COLUNA RESISTÊNCIA -----

data['resistencia'] = (data['tensao'])/(data['corrente'])
data['filtro'] = savgol_filter(data['resistencia'],11, 1)

#IDENTIFICANDO O MOMENTO EM QUE GOTA ENTRA EM CONTATO COM O SENSOR
#REALIZANDO A MÉDIA DE R ANTES DO CONTATO

meusvalores = []
primeiros_dados= len(meusvalores)
def soma(meusvalores):
    total = 0
    for e in meusvalores:
        total += e
    return total

difmax = 80
for n in range(len(data.filtro)):
    delta_r = data.iat[n,4] - data.iat[n+1,4]

    if abs(delta_r) >= abs(difmax):
        print('meusvalores', meusvalores)
        print('soma', soma(meusvalores))
        print('quantidade', len(meusvalores))
        print('media', soma(meusvalores)/len(meusvalores))
        break
    else:
        meusvalores.append(data.iat[n, 3])
```

```

#RESISTÊNCIA APÓS GOTEJAR A SOLUÇÃO -----

data['resistencia_contato'] = data.iloc[len(r_inicial):, 4]

#CÁLCULO DO GANHO -----

data['ganho'] = (data['resistencia2'] - soma(meusvalores)/len(meusvalores)) * 100 / (soma(meusvalores)/len(meusvalores))
ganho = data['ganho'].dropna().unique() #Ignora os valores inexistentes (NaN)

#ELIMINAÇÃO DOS PONTOS FINAIS PARA QUE AS CURVAS TENHAM O MESMO TAMANHO -----

tpontos = 549
resto = 600 - tpontos - len(r_inicial)
resto

data2 = data2[:-resto]
data2 = data2.to_csv(NomeDoArquivo.txt', sep = '\t') #Exportando os dados

#PLOTAGEM DO GRÁFICO -----

plt.plot(data2.index, data2, label = 'Legenda da Curva', color = 'blue')
plt.xlabel("Tempo (s)")
plt.ylabel("Ganho (%)")
plt.legend(framealpha=1, frameon=True);
plt.show
plt.savefig('NomeDoGráfico.png')

```

CÁLCULO DO PCA PARA OS SOLVENTES (160 PONTOS)

```
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
import pandas as pd
from matplotlib import pyplot as plt
import math
import numpy as np

#-----
pd.set_option("display.precision", 5) #AJUSTA O NÚMERO DAS CASAS DE
CIMAIS

#----- ABRINDO OS ARQUIVOS DOS GANHOS -----
result = []
for k in range(1,7):
    SOLVENTE_1 = pd.read_csv("SOLVENTE_1-{}.txt".format(k),
    delimiter = '\t', engine= 'python', decimal = ".")
    SOLVENTE_1 = SOLVENTE_1.drop(SOLVENTE_1.columns[[0]], axis=1)

    SOLVENTE_2 = pd.read_csv("SOLVENTE_2-{}.txt".format(k),
    delimiter = '\t', engine= 'python', decimal = ".")
    SOLVENTE_2 = SOLVENTE_2.drop(SOLVENTE_2.columns[[0]], axis=1)

    SOLVENTE_3 = pd.read_csv("SOLVENTE_3-{}.txt".format(k),
    delimiter = '\t', engine= 'python', decimal = ".")
    SOLVENTE_3 = SOLVENTE_3.drop(SOLVENTE_3.columns[[0]], axis=1)

    SOLVENTE_4 = pd.read_csv("SOLVENTE_4-{}.txt".format(k),
    delimiter = '\t', engine= 'python', decimal = ".")
    SOLVENTE_4 = SOLVENTE_4.drop(SOLVENTE_4.columns[[0]], axis=1)

    SOLVENTE_5 = pd.read_csv("SOLVENTE_5-{}.txt".format(k),
    delimiter = '\t', engine= 'python', decimal = ".")
    SOLVENTE_5 = SOLVENTE_5.drop(SOLVENTE_5.columns[[0]], axis=1)

    result.append(SOLVENTE_1)
    result.append(SOLVENTE_2)
    result.append(SOLVENTE_3)
    result.append(SOLVENTE_4)
    result.append(SOLVENTE_5)

data = pd.concat(result, axis = 1)
data = data.T

X = data.values
y = data.index

#----- NORMALIZANDO OS DADOS -----
X_std = StandardScaler().fit_transform(X)

#----- CRIANDO A MATRIZ DE COVARIÂNCIA -----
cov = np.cov(X_std.T)
```

```

#----- ENCONTRANDO OS AUTOVALORES E AUTOVETORES DA MATRIZ--
auto_val, auto_vet = np.linalg.eig(cov)

#----- CRIANDO UMA LISTA COM OS PARES DE AUTOVALOR E AUTOVE
TOR ----
pares = [( np.abs(auto_val[i]),
           auto_vet[:, i]) for i in range(len(auto_val))]

#----- ORDENANDO A LISTA EM ORDEM CRESCENTE DOS AUTOVALORES
pares.sort(key=lambda x: x[0], reverse=True)

#----- CALCULANDO A VARIÂNCIA EXPLICADA -----
total = sum(auto_val)
var_exp = [(i/(total))*100 for i in sorted(auto_val, reverse = True
)]
cum_var_exp = np.cumsum(var_exp)
var_exp_red = var_exp[:-160]
cum_var_exp_red = cum_var_exp[:-160]

#----- GERANDO A MATRIZ DE PROJEÇÃO ----
matriz_de_projecao = np.hstack((pares[0][1].reshape(160,1),
                                pares[1][1].reshape(160,1)))

Y = X_std.dot(matriz_de_projecao)

#----- CRIANDO A LEGENDA PARA OS EIXOS BASEANDO-SE NA
VARIÂNCIA EXPLICADA ----
PC1 = np.abs(var_exp[0])
PC1_decimal = "{:.1f}".format(PC1)
PC2 = np.abs(var_exp[1])
PC2_decimal = "{:.1f}".format(PC2)

#----- PLOTANDO O GRÁFICO ----
with plt.style.context('seaborn-whitegrid'):
    plt.figure(figsize=(6, 4), dpi = 110)
    for lab, col in zip(('SOLVENTE_1', 'SOLVENTE_2', 'SOLVENTE_3',
'SOLVENTE_4', ' SOLVENTE_5'),
                       ('blue', 'red', 'green', 'black', 'orange')
):
        plt.scatter(Y[y==lab, 0],
                    Y[y==lab, 1],
                    label=lab,
                    c=col)

    plt.xlabel("PC1 " + "(" + str(PC1_decimal) + "%" + ")")
    plt.ylabel("PC2 " + "(" + str(PC2_decimal) + "%" + ")")
    plt.legend(loc='upper left', fontsize = 7)
    plt.tight_layout()
    plt.grid(b=None)

    plt.savefig('NomeDaFigura.png', format='png')
    plt.show()

```

REFERÊNCIAS

- [1] W. McCulloch and W. Pitts, “A LOGICAL CALCULUS OF THE IDEAS IMMANENT IN NERVOUS ACTIVITY WARREN,” *Bull. Math. Biophys.*, vol. 5, pp. 115–133, 1943, doi: 10.1007/978-3-030-01370-7_61.
- [2] K. Persaud and G. Dodd, “Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose,” *Nature*, vol. 299, no. 5881, pp. 352–355, 1982, doi: 10.1038/299352a0.
- [3] A. V. Legin *et al.*, “Multisensor system for determination of iron(II), iron(III), uranium(VI) and uranium(IV) in complex solutions,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 49, no. S1, pp. 679–685, 1999, doi: 10.1007/s10582-999-1049-5.
- [4] A. Balasubramanian, “The Carbon Cycle Ecological Modeling of Dalavoy Lake in Mysore City, Karnataka, India View project PhD work-Work on Keralapura watersheds View project,” no. August, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.15706.64962.
- [5] R. M. Hazen and C. M. Schiffries, “Why deep carbon?,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 75, pp. 1–6, 2013, doi: 10.2138/rmg.2013.75.1.
- [6] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, “Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology,” *Trends Biotechnol.*, vol. 29, no. 5, pp. 205–212, 2011, doi: 10.1016/j.tibtech.2011.01.008.
- [7] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [8] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, “Synthesis of graphene and its applications: A review,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010, doi: 10.1080/10408430903505036.
- [9] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [10] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, “Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–514, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00155-X.
- [11] N. Wang *et al.*, “Tailoring the Thermal and Mechanical Properties of Graphene Film by Structural Engineering,” *Small*, vol. 14, no. 29, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/sml.201801346.

- [12] W. Gao *et al.*, “Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 8, pp. 496–500, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.110.
- [13] D. R. Cooper *et al.*, “Experimental Review of Graphene,” *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, pp. 1–56, 2012, doi: 10.5402/2012/501686.
- [14] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, and M. K. Khraisheh, “Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: A review,” *Front. Mater.*, vol. 2, no. September, 2015, doi: 10.3389/fmats.2015.00058.
- [15] Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, “Graphene based new energy materials,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1113–1132, 2011, doi: 10.1039/c0ee00683a.
- [16] G. V. Laboratoire, “Graphene : FET and Metal Contact Modeling . Graphène : modélisation du FET et du contact métallique Graphene : FET and Metal Contact Modeling . Graph ` : mod ´ elisation du FET et du contact m ´ etallique,” no. January 2014, 2016.
- [17] K. S. Novoselov, V. I. Fal’Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012, doi: 10.1038/nature11458.
- [18] P. P. Brisebois and M. Sijaj, “Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 5, pp. 1517–1547, 2020, doi: 10.1039/c9tc03251g.
- [19] “II. On the atomic weight of graphite,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 10, pp. 11–12, 1860, doi: 10.1098/rspl.1859.0007.
- [20] L. Staudenmaier, “Method for the preparation of the graphite acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- [21] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [22] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014, doi: 10.1039/c3cs60303b.
- [23] U. Hofmann and R. Holst, “Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 72, no. 4, pp. 754–771, 1939, doi: 10.1002/cber.19390720417.
- [24] “U b e r d a s G r a p h i t o x y h y d r o x y d (G r a p h i t o x y d) .,” *Monatshefte*,

- 1946.
- [25] W. Scholz and H. P. Boehm, "Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids," *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*, vol. 236, no. 369(3–6), pp. 327–340, 1969.
- [26] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 403–408, 2009, doi: 10.1038/nchem.281.
- [27] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.83.
- [28] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, and W. U. Khan, "A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 32, no. 4, pp. 336–379, 2016, doi: 10.1177/8756087915614612.
- [29] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [30] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, and H. M. Cheng, "Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films," *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5245–5252, 2010, doi: 10.1021/nn1015506.
- [31] T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer, and D. Poulikakos, "An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 40, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/40/405704.
- [32] V. H. Pham *et al.*, "One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 24, pp. 4375–4377, 2010, doi: 10.1039/c0cc00363h.
- [33] T. Cassagneau and J. H. Fendler, "Preparation and layer-by-layer self-assembly of silver nanoparticles capped by graphite oxide nanosheets," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 11, pp. 1789–1793, 1999, doi: 10.1021/jp984690t.
- [34] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, and S. Guo, "Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 7, pp. 1112–1114, 2010, doi: 10.1039/b917705a.
- [35] R. K. Singh, R. Kumar, and D. P. Singh, "Graphene oxide: Strategies for synthesis,

- reduction and frontier applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 69, pp. 64993–65011, 2016, doi: 10.1039/c6ra07626b.
- [36] H. C. Schniepp *et al.*, “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006, doi: 10.1021/jp060936f.
- [37] K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy, Z. C. Chen, K. H. Cheng, and Z. X. Cai, “Laser direct patterning of a reduced-graphene oxide transparent circuit on a graphene oxide thin film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 24, 2013, doi: 10.1063/1.4812233.
- [38] R. Arul, R. N. Oosterbeek, J. Robertson, G. Xu, J. Jin, and M. C. Simpson, “The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement,” *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 423–431, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.038.
- [39] R. Kumar, R. K. Singh, D. P. Singh, E. Joanni, R. M. Yadav, and S. A. Moshkalev, “Laser-assisted synthesis, reduction and micro-patterning of graphene: Recent progress and applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 342, pp. 34–79, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.03.021.
- [40] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale, and A. D’Amico, “Nonspecific sensor arrays (‘electronic tongue’) for chemical analysis of liquids: (IUPAC technical report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 11, pp. 1965–1983, 2005, doi: 10.1351/pac200577111965.
- [41] T. Amarante and D. B. Cardoso, “Tintas de nanotubo de carbono e seu uso em língua eletrônica para sensoriamento de líquidos Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda,” 2019.
- [42] P. Ivarsson, S. Holmin, N. E. Höjer, C. Krantz-Rülcker, and F. Winqvist, “Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 76, no. 1–3, pp. 449–454, 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00583-4.
- [43] M. Sorvin, S. Belyakova, I. Stoikov, R. Shamagsumova, and G. Evtugyn, “Solid-contact potentiometric sensors and multisensors based on polyaniline and thiacalixarene receptors for the analysis of some beverages and alcoholic drinks,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. APR, pp. 1–16, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00134.
- [44] A. Rudnitskaya, I. Delgadillo, A. Legin, S. M. Rocha, A. M. Costa, and T. Simões, “Prediction of the Port wine age using an electronic tongue,” *Chemom. Intell. Lab.*

- Syst.*, vol. 87, no. 1, pp. 125–131, 2007, doi: 10.1016/j.chemolab.2006.07.005.
- [45] A. Rudnitskaya *et al.*, “Instrumental measurement of beer taste attributes using an electronic tongue,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 646, no. 1–2, pp. 111–118, 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.05.008.
- [46] Z. Wei, J. Wang, and L. Ye, “Classification and prediction of rice wines with different marked ages by using a voltammetric electronic tongue,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 12, pp. 4767–4773, 2011, doi: 10.1016/j.bios.2011.05.046.
- [47] M. Gay *et al.*, “Application of an electronic tongue to study the effect of the use of pieces of wood and micro-oxygenation in the aging of red wine,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6782–6788, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.090.
- [48] M. H. M. Facure, L. A. Mercante, L. H. C. Mattoso, and D. S. Correa, “Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites,” *Talanta*, vol. 167, no. February, pp. 59–66, 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.02.005.
- [49] S. Ruiz *et al.*, “Antimicrobial films based on nanocomposites of chitosan/poly(Vinyl alcohol)/graphene oxide for biomedical applications,” *Biomolecules*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/biom9030109.
- [50] J. B. Jianwen Luo, Kui Ying, “Savitzky–Golay smoothing and differentiation filter.pdf,” pp. 1–2.
- [51] E. A. Mott, N. F. & Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. New York: larendon Press ; Oxford University Press Oxford, 1979.
- [52] B. Muchharla, T. N. Narayanan, K. Balakrishnan, P. M. Ajayan, and S. Talapatra, “Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 1, 2014, doi: 10.1088/2053-1583/1/1/011008.
- [53] G. W. Thomson, “The antoine equation for vapor-pressure data,” *Chem. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–39, 1946, doi: 10.1021/cr60119a001.
- [54] I. Langmuir, “Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2798–2832, 1932, doi: 10.1021/ja01346a022.
- [55] “Agrotóxicos.” IAGRO, 2015, [Online]. Available: <http://www.iagro.ms.gov.br/agrotoxicos-2/>.