

RESSALVA

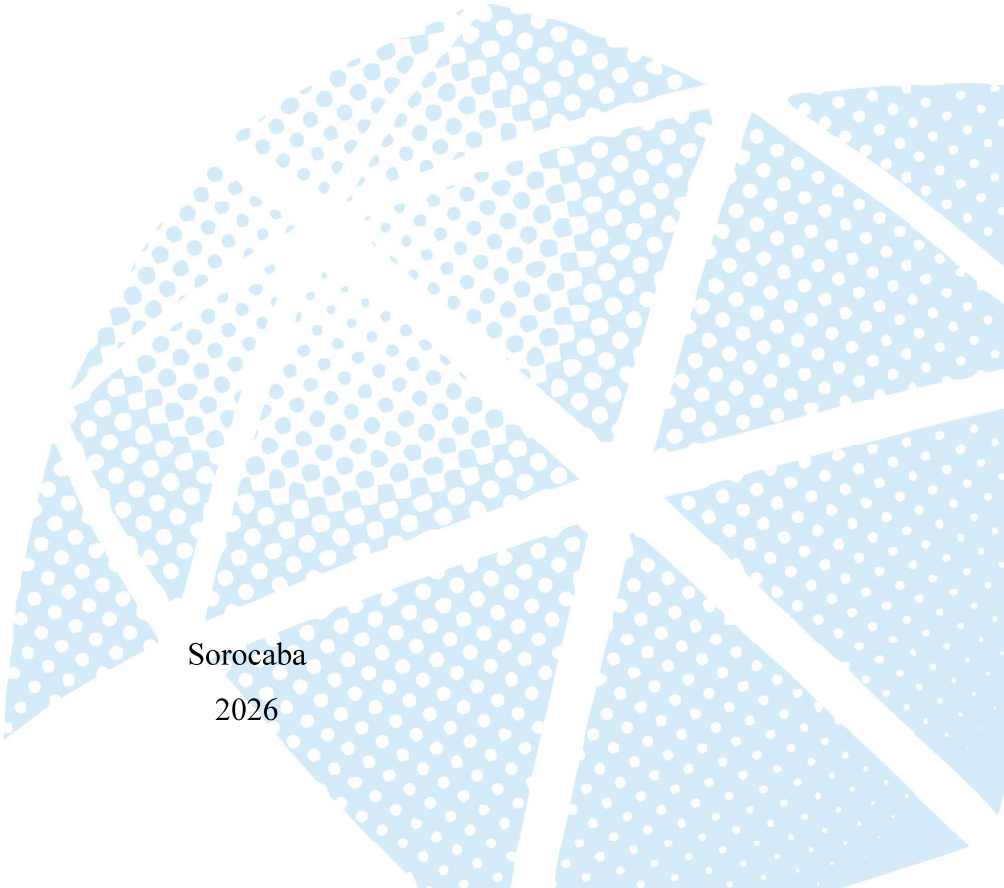
Atendendo solicitação do autor,
o texto completo deste documento será
disponibilizado somente a partir de
05/05/2027.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Instituto de Ciência e Tecnologia - Campus de Sorocaba

ALESSANDRO DE SOUZA MOURATO

CONTROLE DA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEU IMPACTO NA OPERAÇÃO DE
TRANSISTORES ELETROLÍTICOS

Sorocaba
2026



ALESSANDRO DE SOUZA MOURATO

**CONTROLE DA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEU IMPACTO NA
OPERAÇÃO DE TRANSISTORES ELETROLÍTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de Concentração: Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rafael Furlan de Oliveira

Coorientadora: Prof. Dr. Valeria Spolon Marangoni

Sorocaba

2026

Dedico este trabalho ao vovô Luiz e à vovó Ana, meus alicerces de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças para levantar, caminhar e por todos os livramentos e proteção em cada dia da minha vida.

Agradeço a minha família por todo o apoio, por compreender as ausências nos fins de semana. Pai, maninha, vô Luiz, vó Ana, tias, tios, madrinha, padrinho, primos. Cada um de vocês me preenche de amor e de força.

Maria Ivone, mamãe, obrigado por me dar as asas e me incentivar a voar o mais alto que eu conseguir, na certeza de que estou sempre sob seu olhar de cuidado. Obrigado pela fé, por suas orações, por falar de Deus, por levantar a minha cabeça para que eu olhe sempre para frente. Obrigado por estar sempre preocupada, atenta e por ser um anjo na minha vida. Eu te amo.

Natalia Vieira, a quem tenho o prazer de chamar de meu amor, agradeço por, firmemente, estar ao meu lado durante todos os momentos deste passo tão importante em minha vida. Obrigado por me incentivar, por me ajudar a reconhecer cada pequeno passo dado, por ser tão compreensiva, amorosa, companheira e se fazer presente em todos os momentos. Compartilhar a vida com você é um grande privilégio.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial ao Iran, ao Vini, ao Tima, ao Bruno, à Joice. Obrigado por todo o apoio, por toda a confiança, por deixarem tudo mais leve na minha vida, por abraçar quando não há o que dizer, por visitar quando as mensagens parecem distantes, por todos os sorrisos e por tanto amor.

Aos colegas de Ilum, agradeço ao Dr. James Moraes de Almeida, com quem divido muito do meu dia a dia e tenho o prazer de chamar de amigo, ao Eric, meu paizão e ao Hick, meu querido amigo.

Agradeço à Dra. Valéria Spolon Marangoni, pois sem ela, este trabalho não se concretizaria. Obrigado por acreditar no meu potencial e por me incentivar a dar os passos necessários para chegar até aqui. Você é uma inspiração, por quem guardo grande admiração e gratidão por me ajudar a, hoje, alcançar um sonho.

Agradeço especialmente ao Dr. Rafael Furlan de Oliveira, meu orientador, por acreditar em mim, por me dar esta oportunidade, por me incentivar a alcançar sempre o melhor possível. Eu aprendo muito com você e tenho muito respeito e admiração pela sua história de vida. Obrigado por tudo.

Agradeço a todos os colegas de grupo, Wilson, Matheus, Malu e, em especial, à Gabi, pelas inúmeras ajudas, discussões científicas e cafés, desde o início.

Agradeço à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", em particular ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), por toda a formação científica ao longo do mestrado, ao Centro Nacional de Pesquisa em Ciência e Materiais (CNPEN), em especial ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e à Ilum Escola de Ciência, meu local de trabalho, onde realizo um sonho e aprendo tanto. Obrigado à instituição

por esta oportunidade e por toda a infraestrutura disponibilizada para a construção não somente deste trabalho, mas da minha vida profissional.

Agradeço a todas as agências de fomento à pesquisa que tornam a ciência nacional possível, CAPES, FAPESP, CNPq.

RESUMO

Diante do crescente interesse da comunidade científica por materiais bidimensionais, particularmente àqueles à base de carbono, como grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), devido às suas propriedades e potenciais aplicações, é fundamental compreender como a evolução da redução do GO à rGO modifica suas características. Transistores eletrolíticos (EGTs), importantes dispositivos com potenciais aplicações em biosensoriamento, podem utilizar o rGO como camada ativa e evidenciar modificações do material. Diferentes estratégias de redução do GO podem ser utilizadas, dentre as quais destaca-se o método químico, com ampla gama de reagentes redutores possíveis. A hidrazina, por exemplo, é um reagente redutor que possibilita uma eficiente redução do GO, reestabelecendo a hibridização sp^2 do material, consequentemente, aumentando a sua mobilidade de portadores de carga. No entanto, trata-se de um reagente tóxico, restringindo o seu uso. Neste sentido a redução do GO utilizando ácido ascórbico (AA), um método químico mais sustentável, aparece como alternativa. Neste trabalho, foram utilizadas duas rotas de redução do GO, esfoliado em fase líquida, utilizando AA. Estas rotas foram chamadas de reduções *ex situ* e *in situ* e as amostras de rGO obtidas por ambas foram utilizadas como camada ativa em EGTs, possibilitando estudos sobre como diferentes parâmetros afetam as características curvas de transferência dos EGTs. A rota *ex situ* foi realizada em uma suspensão de GO, estudando a influência de diferentes variáveis de processo, como tempo, temperatura e concentração na redução. Através das técnicas de FTIR e UV-Vis, constatou-se que o material foi reduzido, no entanto, após a deposição dos filmes de rGO sobre os eletrodos dos dispositivos, técnicas como AFM e medidas elétricas evidenciaram que houve agregação do material, impossibilitando sua operação como EGT. Foi desenvolvido um arranjo experimental para a rota *in situ*, de modo que a redução do GO seja realizada após a sua deposição nos eletrodos do dispositivo. Notou-se por esta rota que através de 10 mL de uma solução aquosa contendo 100 mg de AA, 30 µL de hidróxido de amônio, à 90°C, é possível controlar a redução do GO. Medidas elétricas constataram que a resistência elétrica cai à medida que o tempo de redução aumenta, até 2 h. Resultados de XPS e Raman, complementares às medidas elétricas, evidenciaram que para 1 h de redução, tem-se a menor quantidade de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do rGO. Outras propriedades, como as capacitâncias obtidas devido à interação do material com o eletrólito foram estudadas através de espectroscopia de impedância elétrica (EIS). A redução *in situ* mostrou-se eficiente, possibilitando uma correlação das características elétricas do dispositivo com as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de rGO, proporcionando melhor compreensão de sua operação, otimizar seu desempenho, e possibilitar novas aplicações.

Palavras-Chave: Óxido de grafeno reduzido; Transistores eletrolíticos; Redução química mais sustentável.

ABSTRACT

In face of the growing interest of the scientific community in two-dimensional materials, particularly carbon-based such as graphene, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (rGO), due to their unique properties and potential applications, it is essential to understand how the evolution of the reduction process from GO to rGO modifies their characteristics. Electrolyte-gated transistors (EGTs), important devices with potential applications in biosensing, can employ rGO as the active layer and thereby reveal material modifications. Different GO reduction strategies can be employed, among which chemical reduction stands out due to the wide range of possible reducing agents. Hydrazine, for example, is a reducing agent capable of efficiently reducing GO by restoring the material's *sp*² hybridization and consequently increasing its charge-carrier mobility. However, hydrazine is highly toxic, which limits its practical use. In this context, the reduction of GO using ascorbic acid (AA), a more sustainable chemical method, emerges as an attractive alternative. In this work, two reduction routes were employed for liquid-phase exfoliated GO using AA. These routes were referred to as *ex situ* and *in situ* reductions, and the rGO samples obtained by both methods were used as active layers in EGTs, enabling investigations into how different parameters affect the transfer characteristics of the devices. The *ex situ* route was carried out in a GO suspension, and the influence of different process variables, such as reduction time, temperature, and reagent concentration, was studied. FTIR and UV–Vis analyses confirmed that the material was successfully reduced. However, after the deposition of rGO films onto the device electrodes, AFM characterization and electrical measurements revealed significant material aggregation, preventing the proper operation of the devices as EGTs. An experimental setup was then developed for the *in situ* route, in which the reduction process is performed after GO deposition onto the device electrodes. Using this approach, it was observed that GO reduction could be controlled by employing 10 *mL* of an aqueous solution containing 100 *mg* of AA and 30 μ *L* of ammonium hydroxide at 90°C. Electrical measurements showed that the electrical resistance decreases with increasing reduction time, up to 2 *h*. XPS and Raman spectroscopy results, complementing the electrical measurements, demonstrated that a reduction time of 1 *h* yielded the lowest concentration of oxygen-containing functional groups on the rGO surface. Other properties, such as the capacitances arising from the interaction between the material and the electrolyte, were investigated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The *in situ* reduction method proved to be effective, enabling a correlation between the electrical characteristics of the devices and the structural and morphological properties of the rGO films. This approach contributes to a better understanding of device operation, optimization of performance, and the development of new applications.

Keywords: Reduced graphene oxide; Electrolyte gated transistors; Sustainable chemical reduction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representações estruturais do grafeno a), do GO b) e do rGO c). Adaptado de (Lee; Yook, 2019).	21
Figura 2	Vantagens e desvantagens para reduções do GO. Adaptado de (Lavin-Lopez et al., 2017).	23
Figura 3	Aspectos ambientais na produção do GO e em diferentes reduções. Quadro A: Produtos gerados através do método de Hummers para produção do GO; Quadros B e C: Riscos associados a diferentes reduções do GO. Adaptado de (Serrano-Luján et al., 2019).	24
Figura 4	Proposta de mecanismo de oxidação do ácido ascórbico. Disponível em (Mohammadnezhad; Ahour; Keshipour, 2024).	25
Figura 5	Ácido ascorbico e ácido dehidroascorbico. Adaptado de (Gao et al., 2010).	25
Figura 6	Proposta de mecanismo de redução de grupos funcionais epóxidos. Adaptado de (Gao et al., 2010).	26
Figura 7	Proposta de mecanismo de redução de grupos funcionais hidroxilas. Adaptado de (Gao et al., 2010).	26
Figura 8	A) Representação de um transistor de filme fino, adaptado de (Forrest, 2020), B) Transistor sob aplicação de tensão de porta, adaptado de (Wang; Noël; Piro, 2016).	28
Figura 9	Gráfico típico da corrente elétrica entre fonte e dreno de um TFT com variações de tensão entre fonte e porta. Adaptada de (Forrest, 2020).	28
Figura 10	A) Exemplo de curva de transferência de um transistor de efeito de campo com base em grafeno e cones de Dirac. Adaptado de (Klekachev et al., 2013) e B) CNP e deslocamentos da curva de transferência. Adaptado de (Zhao et al., 2024).	30
Figura 11	Ilustração de dupla camada elétrica formada em EGTs. Disponível em (Vasilijević et al., 2023).	31
Figura 12	A) Limpeza da membrana de diálise e B) Processo de diálise.	33
Figura 13	Processo de microfabricação. (i): processo de deposição de fotorresiste AZ5214E por <i>spin coater</i> ; (ii): pós <i>bake</i> ; (iii): litografia por <i>Micro Writer ML3</i> ; (iv): revelação; (v) Deposição de metais no <i>wafer</i> por <i>e-beam</i> ; (vi) <i>wafer</i> antes de processo de <i>lift-off</i> ; (vii): <i>wafer</i> após <i>lift-off</i> com transistores microfabricados. Adaptado de (Lelis et al., 2023).	35
Figura 14	A) PDDA depositado sobre os interdigitados dos transistores, B) Representação do PDDA depositado sobre os interdigitados dos transistores, C) GO depositado sobre o filme fino de PDDA e D) Representação do GO depositado sobre o filme fino de PDDA.	36

Figura 15	Bicamada (PDDA+GO) depositada sobre os eletrodos interdigitados. . . .	37
Figura 16	Reduções <i>Ex situ</i> e <i>In situ</i> . Adaptado de (Lelis et al., 2023).	37
Figura 17	Redução <i>Ex situ</i> do GO.	38
Figura 18	A) Ilustração de sistema de refluxo utilizado e B) Sistema de refluxo para reduções com elevação de temperatura.	39
Figura 19	A) Arranjo experimental para redução de amostras <i>Ch</i> e B) Amostra em processo de redução.	40
Figura 20	Amostras reduzidas <i>In situ</i> e com controle de temperatura (<i>ChT</i>).	41
Figura 21	Representação dos eletrodos de porta e interdigitados sendo recobertos pelo eletrólito.	43
Figura 22	Arranjo experimental para medidas de EIS.	44
Figura 23	Espectros de FTIR obtidos do GO antes da diálise (Graphenea) e após. . .	45
Figura 24	Espectros de UV-Vis obtidos do GO antes da diálise (Graphenea) e após. .	46
Figura 25	Espectros FTIR obtidos das amostras <i>B1</i> , <i>B2</i> , <i>B4</i> e <i>B5</i> em comparação ao espectro FTIR do GO.	47
Figura 26	A) Espectro UV-Vis da amostra <i>B5</i> entre 200 – 800 nm, B) Espectro UV-Vis da amostra <i>B5</i> entre 200 – 300 nm, C) Espectro UV-Vis da amostra <i>C5</i> entre 200 – 800 nm e D) Espectro UV-Vis da amostra <i>C5</i> entre 200 – 300 nm.	48
Figura 27	A) Espectro UV-Vis das amostras <i>D</i> entre 200 – 800 nm e B) Espectro UV-Vis das amostras <i>D</i> entre 200 – 300 nm.	49
Figura 28	A) Espectro UV-Vis das amostras <i>BT</i> entre de 200 – 800 nm e B) Espectro UV-Vis das amostras <i>BT</i> entre 215 – 300 nm.	50
Figura 29	Exemplo de agregação de material em amostra <i>BT</i>	51
Figura 30	A) Espectro UV-Vis da amostra <i>CT9</i> entre 200 – 800 nm e B) Espectro UV-Vis da amostra <i>CT9</i> entre 215 – 300 nm.	52
Figura 31	A) Imagem de AFM com área de 10x10 μm da amostra <i>CT9</i> depositada sobre eletrodos interdigitados e B) Imagem de AFM em 3D da amostra <i>CT9</i> depositada sobre eletrodos interdigitados.	53
Figura 32	A) Imagem de AFM com área de 100 μm x 100 μm da amostra <i>Ch2</i> depositada no transistor e B) Imagem de AFM com área de 10 μm x 10 μm da amostra <i>Ch2</i> depositada no transistor.	55
Figura 33	Curva obtida da amostra <i>ChT5</i> frente um potencial V_{DS} aplicado, variando de –500 mV a 500 mV.	57
Figura 34	Curvas de transferência e corrente de fuga para EGTs formados com as amostras <i>ChT2</i> A) e B), <i>ChT3</i> C) e D), <i>ChT4</i> E) e F) e <i>ChT5</i> G) e H). .	59

Figura 35	A) Variação média do V_{CNP} das amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5 em medidas de ida (-500 mV a 900 mV , B) Variação média do V_{CNP} das amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5 em medidas de volta (900 mV a -500 mV , C) Variação média do I_{DS} mínimo das amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5 em medidas de ida (-500 mV a 900 mV e D) Variação média do I_{DS} mínimo das amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5 em medidas de volta (900 mV a -500 mV).	60
Figura 36	Curvas de transcondutância das amostras <i>ChT2</i> (redução por 30 min), <i>ChT3</i> (redução por 1 h), <i>ChT4</i> (redução por 2 h) e <i>ChT5</i> (redução por 3 h), calculadas a partir dos dados das curvas de transferência.	61
Figura 37	Espectros Raman das amostras GO, ChT2 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 30\text{ min}$), ChT3 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 1\text{ h}$), ChT4 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 2\text{ h}$) e ChT5 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 3\text{ h}$) e suas respectivas relações entre as intensidades das bandas D e G	62
Figura 38	Espectros de XPS para C_{1s} deconvoluidos das amostras A) ChT2 ($t_{red} = 30\text{ min}$), B) ChT3 ($t_{red} = 1\text{ h}$), C) ChT4 ($t_{red} = 2\text{ h}$) e D) ChT5 ($t_{red} = 3\text{ h}$).	63
Figura 39	A) Diagrama de Nyquist de eletrodos limpos para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de eletrodos limpos para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de eletrodos limpos para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de eletrodos limpos para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	65
Figura 40	A) Diagrama de Nyquist de PDDA para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de PDDA para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de PDDA para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de PDDA para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	66
Figura 41	A) Diagrama de Nyquist de GO para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de GO para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de GO para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de GO para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	67
Figura 42	A) Diagrama de Nyquist de ChT2 (<i>rGO</i> 30 minutos) para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de ChT2 (<i>rGO</i> 30 minutos) para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de ChT2 (<i>rGO</i> 30 minutos) para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de ChT2 (<i>rGO</i> 30 minutos) para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	69
Figura 43	A) Diagrama de Nyquist de ChT3 (<i>rGO</i> 1 hora) para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de ChT3 (<i>rGO</i> 1 hora) para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de ChT3 (<i>rGO</i> 1 hora) para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de ChT3 (<i>rGO</i> 1 hora) para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	70

Figura 44	A) Diagrama de Nyquist de ChT4 (rGO 2 horas) para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de ChT4 (rGO 2 horas) para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de ChT4 (rGO 2 horas) para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de ChT4 (rGO 2 horas) para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	71
Figura 45	A) Diagrama de Nyquist de ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G \geq 0$, B) Diagrama de Nyquist de ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G \geq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$, C) Diagrama de Nyquist de ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G \leq 0$ e D) Diagrama de Nyquist de ChT4 ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G \leq 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	72
Figura 46	A) Comparativo de diagramas de Nyquist entre eletrodos limpos, PDDA, GO e ChT2 (rGO 30 minutos) para $V_G = 0$ e B) Comparativo de diagramas de Nyquist entre eletrodos limpos, PDDA, GO e ChT2 (rGO 30 minutos) para $V_G = 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	73
Figura 47	A) Comparativo de diagramas de Nyquist entre ChT2 (rGO 30 minutos), ChT3 (rGO 1 hora), ChT4 (rGO 2 horas) e ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G = 0$ e B) Comparativo de diagramas de Nyquist entre ChT2 (rGO 30 minutos), ChT3 (rGO 1 hora), ChT4 (rGO 2 horas) e ChT5 (rGO 3 horas) para $V_G = 0$, região de 0 a $35\text{ k}\Omega$	73
Figura 48	Dispositivo de dupla camada elétrica com dois eletrodos idênticos. Adaptado de (Mei et al., 2018).	74
Figura 49	A) Ilustração do sistema medido por EIS para V_G positiva aplicada, B) Circuito equivalente e diagrama de Nyquist correspondente.	75
Figura 50	Curvas de capacitância por tensão aplicada no terminal de porta do dispositivo, em uma janela de $V_G = -500\text{ mV}$ a $V_G = 500\text{ mV}$, para a amostra ChT2 a A) 100 mHz , B) 1 Hz , C) 10 Hz , D) 100 Hz , E) 1 kHz , F) 10 kHz , G) 100 kHz e H) 1 MHz	78
Figura 51	Curvas de capacitância por tensão aplicada no terminal de porta do dispositivo, em uma janela de $V_G = -500\text{ mV}$ a $V_G = 500\text{ mV}$, para a amostra ChT3 a A) 100 mHz , B) 1 Hz , C) 10 Hz , D) 100 Hz , E) 1 kHz , F) 10 kHz , G) 100 kHz e H) 1 MHz	79
Figura 52	Curvas de capacitância por tensão aplicada no terminal de porta do dispositivo, em uma janela de $V_G = -500\text{ mV}$ a $V_G = 500\text{ mV}$, para a amostra ChT4 a A) 100 mHz , B) 1 Hz , C) 10 Hz , D) 100 Hz , E) 1 kHz , F) 10 kHz , G) 100 kHz e H) 1 MHz	80
Figura 53	Curvas de capacitância por tensão aplicada no terminal de porta do dispositivo, em uma janela de $V_G = -500\text{ mV}$ a $V_G = 500\text{ mV}$, para a amostra ChT5 a A) 100 mHz , B) 1 Hz , C) 10 Hz , D) 100 Hz , E) 1 kHz , F) 10 kHz , G) 100 kHz e H) 1 MHz	81
Figura 54	Capacitância medida através de curvas CV e capacitância calculada plotadas para as amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5.	82

Figura 55	A) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para eletrodos limpos, B) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para eletrodos limpos, C) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para PDDA, D) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para PDDA, E) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para GO e F) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para GO. .	83
Figura 56	A) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para ChT2, B) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para ChT2, C) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para ChT3, D) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para ChT3, E) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para ChT4, F) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para ChT4, G) Capacitância por frequência para $V_G \geq 0$ para ChT5 e H) Capacitância por frequência para $V_G \leq 0$ para ChT5.	84
Figura 57	Capacitância por frequência para $V_G = 0$ para eletrodos limpos, PDDA, GO, ChT2 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 30 \text{ min}$), ChT3 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 1 \text{ h}$), ChT4 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 2 \text{ h}$) e ChT5 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 3 \text{ h}$).	85
Figura 58	α_{gpe} em função da frequência para $V_G = 0 \text{ V}$ para as amostras de GO, ChT2 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 30 \text{ min}$), ChT3 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 1 \text{ h}$), ChT4 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 2 \text{ h}$) e ChT5 (<i>rGO</i> com $t_{red} = 3 \text{ h}$).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras com variação de massa de ácido ascórbico.	38
Tabela 2 – Amostras com variação de temperatura.	39
Tabela 3 – Amostras com variação de temperatura, concentração e pH.	39
Tabela 4 – Amostras <i>Ch</i>	40
Tabela 5 – Amostras <i>ChT</i>	41
Tabela 6 – Condições experimentais para redução das amostras B.	47
Tabela 7 – Condições experimentais para a redução das amostras C.	49
Tabela 8 – Condições experimentais para a redução das amostras D.	49
Tabela 9 – Condições experimentais para a redução das amostras BT.	50
Tabela 10 – Condições experimentais para a redução das amostras CT.	51
Tabela 11 – Resultados de resistência elétrica obtidos para o GO e para a amostra <i>CT9</i> . .	53
Tabela 12 – Resultados de resistência elétrica obtidos para as amostras <i>Ch</i>	55
Tabela 13 – Resultados de resistência elétrica obtidos para as amostras <i>ChT</i>	56
Tabela 14 – Resultados de capacitância calculada para a amostra <i>ChT2</i> (<i>rGO</i> com $t_{red} =$ 30 <i>min</i>)	76
Tabela 15 – Resultados de capacitância calculada para a amostra <i>ChT3</i> (<i>rGO</i> com $t_{red} =$ 1 <i>h</i>)	76
Tabela 16 – Resultados de capacitância calculada para a amostra <i>ChT4</i> (<i>rGO</i> com $t_{red} =$ 2 <i>h</i>)	77
Tabela 17 – Resultados de capacitância calculada para a amostra <i>ChT5</i> (<i>rGO</i> com $t_{red} =$ 3 <i>h</i>)	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
Objetivos		19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Óxido de grafeno reduzido	20
2.1.1	Diferentes métodos de redução do GO	21
2.1.2	Métodos de redução mais sustentáveis	23
2.2	Transistores eletrolíticos	27
2.2.1	Transistores de filmes finos	27
2.2.2	Transistores eletrolíticos (EGTs)	31
2.2.2.1	Dupla camada elétrica	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Óxido de grafeno	33
3.1.1	Diálise	33
3.2	Microfabricação dos transistores	34
3.3	Redução química do óxido de grafeno com ácido ascórbico	37
3.3.1	Redução <i>Ex situ</i> do GO	38
3.3.2	Redução <i>In situ</i> do GO	40
3.4	Técnicas de caracterização	41
3.4.1	Métodos espectroscópicos	41
3.4.2	Microscopias	42
3.4.3	Medidas elétricas	42
3.4.4	Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Efeito da diálise do GO	45
4.2	Redução <i>Ex situ</i> do GO	46
4.3	Redução <i>In situ</i> do GO	55
4.3.1	Medidas elétricas dos EGTs	57
4.3.2	Espectroscopia Raman	62
4.3.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	63
4.3.4	Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)	64
4.3.4.1	Interfaces eletrodos/eletrolito	74
	Conclusões parciais e perspectivas	88

REFERÊNCIAS	89
--------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Materiais bidimensionais ($M2D$) têm recebido grande atenção da comunidade científica há décadas devido as suas diferentes características apresentadas (Naikoo et al., 2022; Mas-Ballesté et al., 2011). O grafeno, $M2D$ correspondente a uma camada do grafite, seu material *bulk*¹, foi precursor desta classe de materiais, sendo obtido pela primeira vez por Novoselov et al. (2004) através de uma esfoliação mecânica. Diferentes propriedades coexistem no grafeno, tais como alta mobilidade de portadores de carga ($10^3 [cm^2/V.s]$) (Novoselov et al., 2004; Legrand et al., 2017), alta transparência óptica (97, 7%) (Raveendran-Nair et al., 2008) e alta condutividade térmica ($5.10^3 [W/mK]$) (Balandin et al., 2008; Mahanta; Abramson, 2012), motivando o estudo de outros materiais formados por camadas (lamelares) pudessem ser explorados.

Há duas maneiras de se obter $M2D$, sintetizando a camada do material desejado, em rota conhecida como *bottom-up*, ou pela esfoliação do material *bulk*, rota chamada de *top-down*. Ambas podem ser realizadas por uma vasta gama de técnicas e processos, a depender das características do material desejado. Dentre as técnicas *top-down*, a esfoliação em fase líquida destaca-se por produzir materiais em larga escala e possibilitar o recobrimento de grandes áreas, ampliando potenciais aplicações. Além disso, pode ser feita com menor custo associado em relação a métodos *bottom-up* como a deposição química por fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*), epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy, MBE*) ou deposição de camada atômica (*Atomic Layer Deposition, ALD*) (Wang; Liu, 2019).

Particularmente, a esfoliação em fase líquida do grafite, usualmente realizada através de métodos relatados na literatura, como método de Hummers e método de Marcano (Serrano-Luján et al., 2019), produz o óxido de grafeno (GO), cujas características se distinguem do grafeno. Suas propriedades eletrônicas são características de um material isolante, o que ocorre devido à presença de grupos funcionais que se mantêm em sua superfície durante o processo de esfoliação.

Embora o GO seja um material isolante, grupos funcionais podem ser removidos de sua superfície através de processos de redução, restaurando parcialmente as propriedades eletrônicas características do grafeno. Este processo gera o $M2D$ óxido de grafeno reduzido (rGO) que, embora recupere condutividade elétrica, mantém uma superfície rica em grupos funcionais oxigenados.

A redução do GO pode ser feita através de diferentes processos. Dentre eles, o método químico se destaca como promissor para aplicações em larga escala, pela processabilidade em soluções e por possibilitar funcionalizações na superfície do GO em suspensão. Stankovich et al. (2006) foram responsáveis por propor o agente redutor do GO mais amplamente utilizado em reduções químicas, a hidrazina monohidratada, que leva a folhas de rGO com condutividade elétrica da ordem de $10^3 [Sm^{-1}]$ (Agarwal; Zetterlund, 2021). Entretanto, seu manuseio traz elevados riscos à saúde, por ser um composto tóxico (Serrano-Luján et al., 2019).

¹ Material em macroescala. Suas propriedades independem de seu tamanho.

Neste sentido, abordagens mais sustentáveis vêm sendo utilizadas para a redução do GO, particularmente utilizando-se ácido ascórbico (Cherian et al., 2019; Zhang et al., 2010; Muchharla et al., 2014; Khosroshahi et al., 2018; Silva; Huang; Yoshimura, 2018a; Silva et al., 2017), por se tratar de um composto com menor impacto também ao meio ambiente e promover folhas de rGO com condutividade elétrica da ordem de $10^3 [Sm^{-1}]$ (Fernández-Merino et al., 2010), comparável à hidrazina. A alta condutividade elétrica obtida por este método químico de redução e a já citada rica química de superfície do rGO, tornam este *M2D* um interessante material para potenciais aplicações, sobretudo pela possibilidade de funcionalizações de sua superfície.

Transistores de efeito de campo que operam com materiais bidimensionais, particularmente aqueles à base de carbono, vêm ganhando notoriedade por sua capacidade de atuar em diversas aplicações eletrônicas, principalmente devido às propriedades únicas que estes materiais podem oferecer (Zhao et al., 2024). Em especial, transistores eletrolíticos (*Electrolyte Gated Transistors, EGTs*) têm chamado a atenção da comunidade como uma importante plataforma para aplicações como sensores químicos, biossensores, entre outros (Torricelli et al., 2021).

A operação em meios líquidos possibilita aos transistores eletrolíticos a sua aplicação como biosensor, além de possuírem tensões de operação relativamente baixas, tipicamente menores que 1V. EGTs com base em rGO vêm se destacando em biosensoriamento (Sensi et al., 2023; Sensi et al., 2024; Oliveira et al., 2022; Oliveira et al., 2019; Lelis et al., 2023), especialmente, como citado, por se aproveitar da química de superfície do rGO para funcionalizações que, quando em contato com a molécula a ser detectada, produzem mudanças perceptíveis nas curvas características de EGTs, tornando-o um dispositivo de rápida detecção (Vasiljević et al., 2023).

Nesta direção, o rGO tem se mostrado um material interessante como camada ativa de EGTs por possuir condutividade elétrica ajustável e grupos oxigenados funcionalizáveis para se imobilizar receptores moleculares e biorreceptores, por exemplo. Compreender como as características elétricas de EGTs de rGO dependem do grau e método de redução do GO é fundamental para desenvolver novas aplicações e dispositivos com melhor desempenho.

CONCLUSÕES

O trabalho realizado possibilitou avanços significativos nas duas estratégias de redução do GO com ácido ascórbico aqui propostas, ex-situ e in-situ.

As reduções ex-situ foram realizadas de maneira sistemática e com controle de diversas variáveis, tais como pH, temperatura, massa de ácido ascórbico e tempo. Diferentes técnicas de caracterização, como espectroscopias (FTIR e UV-Vis) e medidas elétricas (curvas de corrente-tensão), corroboraram com resultados coerentes com o observado para rGO na literatura. Embora as amostras reduzidas tenham se mostrado agregadas e impossibilitando fabricar os dispositivos, novos experimentos já em planejamento poderão apresentar resultados melhores.

Um método de redução in-situ foi desenvolvido e aprimorado, permitindo novas maneiras de se obter um rGO de maneira mais sustentável e controlada. Técnicas de caracterização como AFM, permitiram verificar que, nesta rota, as amostras reduzem sem agregar e que os grupos funcionais removidos sistematicamente influenciam diretamente no funcionamento de EGTs, por consequência, em suas curvas características.

Quatro principais tempos de redução do rGO foram testados para utilização nos EGTs: 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 3 horas, sendo respectivamente as amostras ChT2, ChT3, ChT4 e ChT5 através do método de redução in situ. Estas amostras foram caracterizadas também por métodos espectroscópicos para estudo da físico-química dos rGOs sobre os dispositivos.

Pode-se verificar que para o tempo de 1 hora, obtem-se um tempo ótimo de redução, com menor quantidade de grupos funcionais oxigenados e boas curvas de transferências. Para tempos de redução maiores, o rGO tem por característica uma reoxidação, embora as curvas de transferência obtidas tenham correntes de portadores de cargas ainda maiores. A principal hipótese para este fenômeno é a de que, por serem filmes de multicamada, o maior tempo permite que a solução de AA interaja com filmes de GO mais internos e os reduza, embora reoxide os filmes mais superficiais.

Os comportamentos capacitivos das amostras foram estudados através de espectroscopia de impedância elétrica, observando que o tempo de redução eleva sensivelmente a capacitância gerada pela interação entre o eletrólito e o rGO. Duas abordagens foram utilizadas para se observar este fenômeno, através de circuitos equivalentes e através do estudo do α_{gpe} , que permite uma análise do comportamento deste parâmetro em função da frequência. A dependência do grau de redução do rGO com a capacitância pode ser observada por ambas as abordagens.

Um artigo sobre este trabalho, que está em fase de escrita, inclui o desenvolvimento de um sensor de cortisol projetado sobre um substrato flexível como uma prova de conceito utilizando a redução in situ para o tempo de 1 hora.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. Strategies for reduction of graphene oxide – a comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 127018, 02 2021.
- BALANDIN, A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, v. 8, p. 902–7, 04 2008.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- BERA, M. et al. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, p. 902–912, 02 2018.
- CHERIAN, R. et al. Green synthesis of pluronic stabilized reduced graphene oxide: Chemical and biological characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 179, p. 94–106, 07 2019.
- CÓRDOBA-TORRES, P. et al. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and q in electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 72, p. 172–178, 2012.
- COSTA, M. C. F. et al. Accelerated synthesis of graphene oxide from graphene. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, 2021. ISSN 2079-4991. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/2/551>.
- DASILVA, A. M. et al. Mechanism for current saturation and energy dissipation in graphene transistors. **Physical review letters**, APS, v. 104, n. 23, p. 236601, 2010.
- DONATO, K. Z. et al. Graphene oxide classification and standardization. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 6064, 2023.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=B917103G>.
- DU, Y. et al. Flexible graphene-based composite films for energy storage devices: From interfacial modification to interlayer structure design. **Chemical Engineering Journal**, v. 493, p. 152704, 2024. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894724041913>.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, abr. 2010. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp100603h>.
- FORREST, S. R. **Organic Electronics: Foundations to Applications**. 1. ed. Oxford University Press Oxford, 2020. ISBN 978-0-19-852972-9 978-0-19-179823-8. Disponível em: <https://academic.oup.com/book/43644>.
- GAO, J. et al. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 7, p. 2213–2218, abr. 2010. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm902635j>.

HANLON, D. et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 8563, out. 2015. ISSN 2041-1723. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms9563>.

HASSAN, O. E.-B. et al. Vitamin c: friend or foe! a synopsis of ascorbic acid's reduction and oxidation of graphene oxide. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 1, p. 143–147, 2025.

JOSHI, S. et al. Understanding the influence of in-plane gate electrode design on electrolyte gated transistor. **Microelectronic Engineering**, v. 199, p. 87–91, nov. 2018. ISSN 01679317. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931718303630>.

KANTA, U.-a. et al. Preparations, characterizations, and a comparative study on photovoltaic performance of two different types of graphene/tio 2 nanocomposites photoelectrodes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–13, 03 2017.

KARAČIĆ, D. et al. Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions – Restoration of conductivity. **Electrochimica Acta**, v. 410, p. 140046, abr. 2022. ISSN 00134686. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468622002183>.

KEDZIERSKI, J. et al. Graphene-on-insulator transistors made using c on ni chemical-vapor deposition. **IEEE Electron Device Letters**, IEEE, v. 30, n. 7, p. 745–747, 2009.

KHOSROSHAHI, Z. et al. Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. In: . Kish Island, Iran: [s.n.], 2018. p. 020009. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/795519>.

KIM, S. H. et al. Electrolyte-Gated Transistors for Organic and Printed Electronics. **Advanced Materials**, v. 25, n. 13, p. 1822–1846, abr. 2013. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201202790>.

KLEKACHEV, A. et al. Graphene transistors and photodetectors. **Interface magazine**, v. 22, p. 63–68, 03 2013.

LAVIN-LOPEZ, M. et al. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 12, p. 3195–3203, dez. 2017. ISSN 09218831. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883117303795>.

LAZANAS, A. C.; PRODRONIDIS, M. I. Electrochemical impedance spectroscopy a tutorial. **ACS measurement science au**, ACS Publications, v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023.

LEE, H.-J.; YOOK, J.-G. Graphene Nanomaterials-Based Radio-Frequency/Microwave Biosensors for Biomaterials Detection. **Materials**, v. 12, n. 6, p. 952, mar. 2019. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/6/952>.

LEGRAND, D. et al. Surface plasmons in suspended graphene: launching with in-plane gold nanoantenna and propagation properties. **Optics Express**, v. 25, p. 17306–17321, 07 2017.

LELIS, G. C. et al. Harnessing Small-Molecule Analyte Detection in Complex Media: Combining Molecularly Imprinted Polymers, Electrolytic Transistors, and Machine Learning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.3c16699, dez. 2023. ISSN 1944-8244, 1944-8252. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c16699>.

- LUGINIESKI, M. et al. General Model for Charge Carriers Transport in Electrolyte-Gated Transistors. **Advanced Theory and Simulations**, v. 6, n. 5, p. 2200852, maio 2023. ISSN 2513-0390, 2513-0390. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adts.202200852>.
- MA, X. et al. Investigation of electronic properties of graphene/si field-effect transistor. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 7, n. 1, p. 677, 2012.
- MAHANTA, N.; ABRAMSON, A. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. In: . [S.l.: s.n.], 2012. p. 1–6. ISBN 978-1-4244-9533-7.
- MAS-BALLESTÉ, R. et al. 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 20–30, 2011. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C0NR00323A>.
- MASRUROH et al. Microstructural transformation of go to rgo by ascorbate acid green-agent enhanced using sonication method. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 12, n. 1, p. 015603, 2025.
- MEI, B.-A. et al. Physical interpretations of nyquist plots for edlc electrodes and devices. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 122, n. 1, p. 194–206, 2018.
- MOHAMMADNEZHAD, K.; AHOOR, F.; KESHIPOUR, S. Electrochemical determination of ascorbic acid using palladium supported on N-doped graphene quantum dot modified electrode. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, mar. 2024. ISSN 2045-2322. Publisher: Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-024-56231-x>.
- MONTES-GARCÍA, V. et al. Harnessing selectivity and sensitivity in ion sensing via supramolecular recognition: a 3d hybrid gold nanoparticle network chemiresistor. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 10, p. 2008554, 2021.
- MUCHHARLA, B. et al. Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide. **2D Materials**, v. 1, n. 1, p. 011008, maio 2014. ISSN 2053-1583. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/1/1/011008>.
- NAIKOO, G. A. et al. 2D materials, synthesis, characterization and toxicity: A critical review. **Chemico-Biological Interactions**, v. 365, p. 110081, set. 2022. ISSN 0009-2797. Publisher: Elsevier BV. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009279722002861>.
- NKETIA-YAWSON, V.; NKETIA-YAWSON, B.; JO, J. W. Influence of Gate Voltage Operation on Effective Mobility of Electrolyte-Gated Organic Transistors. **Macromolecular Research**, v. 30, n. 10, p. 707–711, out. 2022. ISSN 1598-5032, 2092-7673. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s13233-022-0075-z>.
- NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, out. 2012. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature11458>.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, out. 2004. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- OLIVEIRA, R. F. D. et al. Liquid-Gated Transistors Based on Reduced Graphene Oxide for Flexible and Wearable Electronics. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 46, p. 1905375, nov. 2019. ISSN 1616-301X, 1616-3028. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201905375>.

- OLIVEIRA, R. F. D. et al. Selective Ion Sensing in Artificial Sweat Using Low-Cost Reduced Graphene Oxide Liquid-Gated Plastic Transistors. **Small**, v. 18, n. 27, p. 2201861, jul. 2022. ISSN 1613-6810, 1613-6829. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202201861>.
- PALOMBA, M.; CAROTENUTO, G.; LONGO, A. A Brief Review: The Use of L-Ascorbic Acid as a Green Reducing Agent of Graphene Oxide. **Materials**, v. 15, n. 18, p. 6456, set. 2022. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/18/6456>.
- PARK, S. et al. Ambipolar thin-film transistors based on organic semiconductor blend. **Synthetic Metals**, v. 253, p. 40–47, jul. 2019. ISSN 03796779. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677919302097>.
- PAULI, M. de et al. Capacitance spectra extracted from eis by a model-free generalized phase element analysis. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 320, p. 134366, 2019.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012. ISSN 00086223. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>.
- PRIYADARSINI, S. et al. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, 06 2018.
- RAVEENDRAN-NAIR, R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science (New York, N.Y.)**, v. 320, p. 1308, 07 2008.
- REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- SCHALENBACH, M. et al. Double layer capacitances analysed with impedance spectroscopy and cyclic voltammetry: Validity and limits of the constant phase element parameterization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 37, p. 21097–21105, 2021.
- SCHIOPU-TUCUREANU, V.; ALINA, M.; AVRAM, A. Ftir spectroscopy for carbon family study. **Critical reviews in analytical chemistry / CRC**, v. 46, 03 2016.
- SENSI, M. et al. Reduced Graphene Oxide Electrolyte-Gated Transistor Immunosensor with Highly Selective Multiparametric Detection of Anti-Drug Antibodies. **Advanced Materials**, v. 35, n. 36, p. 2211352, set. 2023. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202211352>.
- SENSI, M. et al. How Biorecognition Affects the Electronic Properties of Reduced Graphene Oxide in Electrolyte-Gated Transistor Immunosensors. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 19, p. 2313871, maio 2024. ISSN 1616-301X, 1616-3028. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202313871>.
- SERRANO-LUJÁN, L. et al. Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 2, p. 179, fev. 2019. ISSN 2523-3963, 2523-3971. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s42452-019-0193-1>.
- SHANG, Y. et al. Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 1, p. 7–12, fev. 2015. ISSN 0250-4707, 0973-7669. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12034-014-0794-7>.

- SILVA, K. D. et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. **Carbon**, v. 119, 04 2017.
- SILVA, K. K. H. D.; HUANG, H.-H.; YOSHIMURA, M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 338–346, jul. 2018. ISSN 01694332. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218309401>.
- SILVA, K. K. H. D.; HUANG, H.-H.; YOSHIMURA, M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 447, p. 338–346, 2018.
- SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019. ISSN 2589-9651. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042>.
- STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 155, 12 2006.
- STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, 08 2014.
- TAN, C. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6225–6331, maio 2017. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00558>.
- TORRICELLI, F. et al. Electrolyte-gated transistors for enhanced performance bioelectronics. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 66, out. 2021. ISSN 2662-8449. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s43586-021-00065-8>.
- VASILJEVIĆ, S. et al. Graphene-based materials and their applications in electrolyte-gated transistors for sensing. **Synthetic Metals**, v. 295, p. 117355, maio 2023. ISSN 03796779. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677923000772>.
- VASILJEVIĆ, S. et al. Electrochemical tuning of reduced graphene oxide in printed electrolyte-gated transistors. impact on charge transport properties. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 371, p. 137819, 2021.
- WANG, D.; NOËL, V.; PIRO, B. Electrolytic gated organic field-effect transistors for application in biosensors—a review. **Electronics**, v. 5, n. 1, 2016. ISSN 2079-9292. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-9292/5/1/9>.
- WANG, J.; LIU, B. Electronic and optoelectronic applications of solution-processed two-dimensional materials. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 20, p. 992–1009, 12 2019.
- WHITE, H. S.; KITTLESEN, G. P.; WRIGHTON, M. S. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 18, p. 5375–5377, set. 1984. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00330a070>.
- WU, J. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, v. 47, 01 2018.

XIANG, X. et al. Study on the structure of reduced graphene oxide prepared by different reduction methods. **Carbon Letters**, v. 32, n. 2, p. 557–566, mar. 2022. ISSN 1976-4251, 2233-4998. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s42823-021-00287-6>.

ZAUMSEIL, J.; SIRRINGHAUS, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1296–1323, abr. 2007. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0501543>.

ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide via l-ascorbic acid. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 7, p. 1112–1114, 2010. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=B917705A>.

ZHAO, W. et al. Sensitivity-Enhancing Strategies of Graphene Field-Effect Transistor Biosensors for Biomarker Detection. **ACS Sensors**, v. 9, n. 6, p. 2705–2727, jun. 2024. ISSN 2379-3694, 2379-3694. Publisher: American Chemical Society (ACS). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.4c00322>.