



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FILMES AUTOMONTADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÍONS  $Tb^{3+}$  OU  $Eu^{3+}$   
COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS

ANA PAULA ALVES CLARO

Prof<sup>ª</sup>. Dra. MARYENE ALVES CAMARGO

Prof<sup>ª</sup>. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO

Brasília, DF  
2016

ANA PAULA ALVES CLARO

FILMES AUTOMONTADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÍONS  $Tb^{3+}$  OU  $Eu^{3+}$  COMO  
SENSORES ELETROQUÍMICOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Brasília, DF  
2016

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Ana Paula Alves Claro**, matrícula nº **14/0194479**, intitulada “*Filmes automontados com óxido de grafeno e íons  $Tb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$  como sensores eletroquímicos*”, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 5 de agosto de 2016.

Profª Drª Maryene Alves Camargo  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profª Drª Maria José Araújo Sales  
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Letícia Gonçalves Nunes Coelho  
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. Jonatas Gomes da Silva  
Membro Suplente (UCB)

Em 5 de agosto de 2016.

*Dedico esse trabalho à minha mãe Kelly, que sempre me apoiou e rezou por mim, sem ela eu nada seria. Minha fonte de inspiração, minha rainha, que sempre me dá forças para continuar lutando.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por sempre guiar meus passos e por não me deixar desistir.

À professora Dra. Maryene Alves Camargo, por me aceitar nesta caminhada de dois anos, pelo seu apoio, paciência, incentivo e pela sua amizade. O meu muito obrigada!

Ao professor Dr. Leonardo Paterno, meu querido co-orientador. Por sua ajuda, orientação para desenvolvimento deste trabalho, incentivo, apoio, confiança e amizade.

Aos membros da banca avaliadora por terem aceitado prontamente o convite para participar da comissão examinadora e pelas inúmeras contribuições dadas a este trabalho.

Ao querido amigo Luís Miguel, pela realização das análises de infravermelho, Raman.

Aos colegas dos laboratórios de Síntese Inorgânica Bioinorgânica (LASIB) e Pesquisa em Polímeros (LabPol). Em especial a Fernanda, ao Ítalo pela amizade e a Priscila Rios, pela amizade e ajuda na realização das análises voltamétricas deste trabalho.

Ao meu grande amigo que se tornou um irmão, que compartilha comigo mais essa jornada, Idio Filho, pela sua amizade, por sempre me ajudar ao longo desses anos, pelo ombro amigo e risadas (que não foram poucas) que sempre foram nosso escape nesses anos de estudo e dedicação.

Ao amigo conquistado em meio a tanto trabalho, Elder. Agradeço por sempre estar ao meu lado, compartilhando as mesmas angústias, por estudar comigo, e sofrer também (que foi o maior período).

A querida Mayara, onde conheci do dia da matrícula do mestrado e se tornou uma grande amiga que vou levar para sempre.

Agradeço ao meu pai, Sebastião, a minha amada mãe Kelly que é meu exemplo de mulher lutadora, de pessoa digna e que sempre me deu forças para ir à luta. À minha avó Amélia, por sempre estar ao meu lado, me dando carinho, apoio e sempre rezando por mim,

Aos meus irmãos de sangue e coração João, Gabriela, Lucas e André. A minha afilhada linda Manu. Aos meus amigos de longa data, Igor e Danny.

A minha querida amiga/cunhada/irmã Helo, que mora no meu coração, por todo seu carinho, pelos momentos de descontração e pela sua ajuda quando precisei.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação.

Obrigada!

## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Lantanídeos.....	4
3.2. Grafeno e óxido de grafeno.....	6
3.3. Óxido de grafeno e lantanídeos.....	9
3.4. Filmes automontados pela técnica LbL.....	12
3.5. Sensores químicos e eletroquímicos.....	15
4. Etapa experimental.....	17
4.1. Reagentes e Solventes.....	17
4.2. Instrumentação.....	18
4.2.1 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis.....	18
4.2.2. Espectroscopia Raman.....	18
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho.....	18
4.2.4. Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS).....	19
4.2.5. Voltametria Cíclica – VC.....	19
4.3. Metodologia.....	20
4.3.1. Síntese dos sais de lantanídeos.....	20
4.3.2. Preparação da suspensão de óxido de grafeno.....	20
4.3.3. Limpeza dos substratos (lâmina de quartzo, vidro óptico e vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO)).....	20
4.3.4. Preparação dos filmes ultrafinos GO/Ln <sup>3+</sup> .....	21
4.3.5. Processo de redução dos filmes GO/Ln <sup>3+</sup> .....	22
4.3.6. Voltametria cíclica - VC.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1. Espectroscopia na região do UV-Vis.....	23
5.2. Espectroscopia no infravermelho.....	34
5.3. Espectroscopia no Raman.....	37
5.4. Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS).....	39
5.5. Redução química do filme.....	40
5.6 Aplicações como sensores.....	44

5.6.1. Sensores luminescentes .....	44
5.6.2. Sensores eletroquímicos .....	44
6. Conclusão .....	53
7. Perspectivas .....	54
8. Referências .....	55

## Índices de figuras

<b>Figura 1:</b> Principais aplicações das TR. ....	5
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática do processo de oxidação do grafite pelo método Hummers para obtenção do óxido de grafeno reduzido (RGO)(adaptado).....	8
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática do nanocompósitos de GO com complexos de európio incorporados. ....	10
<b>Figura 4:</b> Óxido de grafeno funcionalizado com nanopartículas de complexos de európio. ..	10
<b>Figura 5:</b> Representação da reação entre o $\text{LaCl}_3$ e folhas de GO, e consequente coordenação dos íons Ln aos grupos carboxilas presentes nas extremidades do GO. ....	11
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da técnica LBL (adaptado). ....	13
<b>Figura 7:</b> Polieletrólitos tipicamente usados na técnica LbL. ....	13
<b>Figura 8:</b> Esquema de adsorção sequencial para a produção de filmes multicamadas por adsorção de ânions inorgânicos e cátions poliméricos. ....	14
<b>Figura 9:</b> Estrutura molecular da dopamina (DA).....	16
<b>Figura 10:</b> Esquema de deposição das bicamadas PDAC/GO. ....	22
<b>Figura 11:</b> Espectro na região do UV-Vis da amostra da solução de GO com concentração $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ . ....	23
<b>Figura 12:</b> Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO com nitrato de térbio ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{pH}=6,5$ ) em diferentes pHs do GO e a respectiva evolução linear da absorbância do filme em função do número de bicamadas depositadas.....	25
<b>Figura 13:</b> Crescimento LbL para os três valores de pHs para o GO (3, 4,5 e 10). ....	26
<b>Figura 14:</b> Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO e cloreto de térbio em diferentes pH, e a respectiva evolução linear da absorbância do filme em função do número de bicamadas depositadas. A) GO em $\text{pH}= 3,03$ , solução cloreto de térbio e água de lavagem com $\text{pH}\approx 6,5$ ; B) GO em $\text{pH}= 3,03$ , solução cloreto de térbio e solução de lavagem com $\text{pH}\approx 3,03$ .....	27
<b>Figura 15:</b> A) Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO e cloreto de térbio com concentrações 2, 5 e $10 \text{ g L}^{-1}$ ; B) Crescimento da absorbância dos filmes (em 241) em função do aumento de concentração do cloreto de térbio. ....	29
<b>Figura 16:</b> Evoluções lineares da absorbância dos filmes com diferentes concentrações das soluções de cloreto de térbio utilizadas na automontagem (em 241 nm) em função do número de bicamadas depositadas. ....	30

<b>Figura 17:</b> A) Espectro de UV-Vis do crescimento dos filmes automontados em diferentes tempos de imersão na solução de cloreto de térbio (10 g L <sup>-1</sup> ). B) Comportamento da absorvância em função do tempo de imersão na solução de cloreto de térbio (10 g L <sup>-1</sup> ).....	31
<b>Figura 18:</b> Espectros UV-Vis referente ao filme de 50 bicamadas GO/Tb <sup>3+</sup> em substrato de quartzo com as melhores condições otimizadas (cloreto de térbio 10 gL <sup>-1</sup> , pH= 3,10 para todas as soluções) e a respectiva evolução linear do filme (em 235 e 308 nm) em função do número de bicamadas depositadas.....	32
<b>Figura 19:</b> Espectros UV-Vis referente ao filme de 50 bicamadas GO/Eu <sup>3+</sup> em substrato de quartzo e a respectiva evolução linear da absorvância do filme (em 240 nm e 315 nm) em função do número de bicamadas depositadas.....	33
<b>Figura 20:</b> Comparação das curvas de absorções de 5 e 50 bicamadas depositadas nos filmes automontados GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> .....	34
<b>Figura 21:</b> Espectros de infravermelho do GO e dos filmes Go/Tb <sup>3+</sup> GO/Eu <sup>3+</sup> de 20 bicamadas. *Banda correspondente ao CO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 22:</b> Espectro Raman do GO com suas principais bandas de espelhamento e os espectros Raman dos filmes automontados GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> .....	38
<b>Figura 23:</b> A) Espectros de UV-Vis da pré-camada PDAC/GO e do filme de 50 bicamadas GO/Tb <sup>3+</sup> antes e depois da tentativa de redução por luz UV (254 nm). B) Espectros de UV-Vis da pré-camada PDAC/GO e do filme de 50 bicamadas GO/Eu <sup>3+</sup> antes e depois da tentativa de redução por luz UV (254 nm).....	41
<b>Figura 24:</b> Proposta do mecanismo de redução química por hidrazina por Stankovich e colaboradores. adaptada.....	41
<b>Figura 25:</b> Espectros de UV-Vis dos filmes GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> , após os ensaios de redução por solução aquosa de hidrazina (1:3). .....	42
<b>Figura 26:</b> Espectros de UV-Vis referente aos filmes PDAC/GO em 5 e 10 bicamadas depositadas e GO/Tb <sup>3+</sup> com 5 bicamadas depositadas. ....	45
<b>Figura 27:</b> Voltamogramas obtidos em KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , 100 mV.s <sup>-1</sup> , com os filmes PDAC-GO, GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> .....	46
<b>Figura 28:</b> Voltamogramas e curvas de J (anódico e catódico) versus V <sup>1/2</sup> obtidas em solução de 1 mmol de DA em KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> com o A) ITO e os respectivos filmes, B) PDAC/GO, C) GO/Tb <sup>3+</sup> e D) GO/Eu <sup>3+</sup> .....	47

**Figura 29:** Comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro, ITO modificado com os filmes PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> em solução de DA 1 mmol.L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....48

**Figura 30:** Curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando os eletrodos A) PDAC/GO, B) GO/Tb<sup>3+</sup> e C) GO/Eu<sup>3+</sup>.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....49

**Figura 31:** Voltamogramas cíclicos obtidos para soluções de DA em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> com diferentes com diferentes proporções de AA. A) PDAC/GO, B) GO/Tb<sup>3+</sup> e C) GO/Eu<sup>3+</sup>.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....51

## Índices de tabelas

<b>Tabela 1:</b> Relação de reagentes/solventes .....	17
<b>Tabela 2:</b> Relação das soluções estoques utilizados.....	18
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS.....	19
<b>Tabela 4:</b> Condições de diferentes pH para a produção de dois filmes GO/Tb. ....	26
<b>Tabela 5:</b> Condições das soluções utilizadas na produção dos filmes de 14 bicamadas, com diferentes concentrações de cloreto de térbio com GO em lâmina de quartzo.....	28
<b>Tabela 7:</b> Bandas características nos espectros Raman referentes ao GO e aos filmes GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> .....	39
<b>Tabela 8:</b> Bandas características nos espectros Raman referentes ao GO e aos filmes GO/Tb <sup>3+</sup> e GO/Eu <sup>3+</sup> e suas respectivas razões dos picos D e G. ....	43

## Lista de abreviaturas e siglas

<b>SIGLA</b>	<b>Significado</b>
$\delta$	Deformação angular (IV)
$\nu$	Vibração de estiramento
$\Delta E_p$	Variação do potencial de pico
<b>AA</b>	Ácido ascórbico
<b>Bi</b>	Bicamadas
<b>CVD</b>	<i>Chemical vapor deposition</i>
<b>DA</b>	Dopamina
<b>GO</b>	Óxido de grafeno
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado mais alto
<b>ICP-MS</b>	Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado
<b>I<sub>pa</sub></b>	Corrente de pico anódico
<b>I<sub>pc</sub></b>	Corrente de pico catódico
<b>IV</b>	Infravermelho por transformada de Fourier
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Aplicada
<b>LB</b>	<i>Lang-Blodgett</i>
<b>Ln</b>	Lantanídeos
<b>LbL</b>	<i>Layer-by-layer</i>
<b>LUMO</b>	Orbital molecular vazio mais baixo
<b>PDAC</b>	Hidrocloreto Poli(dialil dimetilamônio)
<b>RGO</b>	Óxido de grafeno reduzido
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>TR</b>	Terras raras
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visível
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VC</b>	Voltametria cíclica

## Resumo

O interesse por íons lantanídeos (Ln) surge, principalmente, por suas inúmeras aplicações, como sondas luminescentes, tubos de raios catódicos, *laser*, sensores, dentre outros. Neste contexto, a obtenção de novos materiais contendo íons Ln tem sido bastante almejado. Inserindo-se nesse cenário, o processamento de filmes ultrafinos à base de óxido de grafeno (GO) vem crescendo de forma exponencial nas últimas décadas com diversas aplicações, como por exemplo, em sensores e biossensores, área de aplicações de novos materiais que viabilizem a detecção rápida, precisa, seletiva e de baixo custo. Neste trabalho, a técnica de automontagem *layer-by-layer* (LbL) foi utilizada na deposição de novos filmes ultrafinos (nanoestruturados) com GO e íons  $Tb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ , produzindo assim, os filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$ . Para tal processo, foram otimizadas as melhores condições de deposição dos filmes, que consistem em ajuste de pH em torno de 3,03, e concentrações para a suspensão de GO de  $0,2 \text{ g. L}^{-1}$ , soluções de cloreto de térbio e cloreto de európio em  $10 \text{ g. L}^{-1}$ . Foi definido ainda, o tempo de 10 minutos de imersão nas soluções dos sais de Ln e 3 minutos de imersão na suspensão de GO. A caracterização dos filmes foi feita por espectroscopias nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis), no infravermelho (IV) e no Raman, além de análises por espectroscopia de massa (ICP-MS). A formação dos filmes ultrafinos ocorreu pela rápida adsorção do GO em camadas alternadas com soluções de cloreto de térbio ou európio. O monitoramento do crescimento dos filmes foi realizado utilizando espectroscopia no UV-Vis, onde o crescimento da absorvância obedeceu um comportamento linear. As análises dos filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  por espectroscopias no IV e Raman evidenciaram fortes indícios de formação dos filmes por ligações covalentes (coordenação entre os íons  $Ln^{3+}$  e os grupos oxigenados presentes na estrutura do GO), além de interações eletrostáticas. As análises de ICP-MS evidenciaram a presença dos íons  $Tb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$  na composição dos filmes com GO. Tentativas de reduções químicas dos filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  foram realizadas, onde por luz UV não foi efetiva, corroborando com a proposta de coordenação dos íons metálicos à estrutura de GO. Em contrapartida, após o tratamento dos filmes com solução aquosa 8% de hidrazina, a redução é observada. A aplicação como sensores eletroquímicos na detecção de dopamina (DA) dos filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  foi testada na presença e ausência do interferente, ácido ascórbico (AA), por meio da técnica de voltametria cíclica. Os sensores (filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  depositados em eletrodos de ITO) não apresentaram seletividade na presença do interferente AA, entretanto apresentou maior sensibilidade quando comparado ao sensor de referência, também produzido, PDAC/GO, demonstrando a promissora aplicação dos filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  como sensores eletroquímicos.

**Palavras-chave:** Lantanídeos; Óxido de Grafeno; Filmes Ultrafinos, Sensores Eletroquímicos.

## Abstract

The interest in lanthanide ions (Ln) arises, mainly, due to their numerous applications, such as luminescent probes, cathode ray tubes, laser, sensors, and so forth. In this context, obtaining new materials containing Ln<sup>3+</sup> ions is of great importance. The processing of ultrathin films based on graphene oxide (GO) has grown exponentially in recent decades with various applications, such as sensors and biosensors, and in areas of new materials applications that enable fast, precise, selective and low cost detection. Herein, the self-assembly layer-by-layer (LbL) technique was used in the deposition of new nanostructured ultrathin films with GO and Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions, producing GO/Tb<sup>3+</sup> and GO/Eu<sup>3+</sup> films. The best deposition conditions of the films consisted in pH adjustment to around 3.03, GO suspension concentration of 0.2 g L<sup>-1</sup> and terbium and europium chloride solutions at 10 g L<sup>-1</sup>. Immersion times were set at 10 minutes immersion in Ln salt solutions and 3 minutes immersion in the GO suspension. Film characterization was conducted by infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-VIS) and Raman spectroscopy, in addition to analysis by mass spectroscopy (ICP-MS). The production of ultrathin films occurred by fast adsorption of GO in alternating layers with terbium or europium chloride solutions. The monitoring of film growth was verified by UV-Vis spectroscopy, where growth of the absorbance followed a linear behavior. Analyses of the GO/Tb<sup>3+</sup> and GO/Eu<sup>3+</sup> films by IR and Raman spectroscopy showed strong evidence of film formation due to covalent bonds (coordination between Ln<sup>3+</sup> ions and oxygen groups present in the GO structure), as well as electrostatic interactions. The ICP-MS analysis showed the presence of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions in the GO film compositions. Attempts to perform chemical reduction of the GO/Tb<sup>3+</sup> and GO/Eu<sup>3+</sup> films were performed under UV light and were not effective, supporting the proposal of the coordination of the metal ions to the GO structure. In contrast, reduction was observed after film treatment with an aqueous 8% hydrazine solution. The application of the films as electrochemical sensors in the detection of dopamine (DA) was tested in the presence and absence of the interferer, ascorbic acid (AA), per cyclic voltammetry technique. The sensors (GO/Tb<sup>3+</sup> films and GO/Eu<sup>3+</sup> deposited on ITO electrodes) showed no selectivity in the presence of interfering AA, however showed higher sensitivity compared to a PDAC/GO reference sensor, demonstrating the promising application of GO/Tb<sup>3+</sup> and GO/Eu<sup>3+</sup> films as electrochemical sensors.

Key-words: Lanthanides; Graphene Oxide; Ultrathin Films; Electrochemical Sensors.

## 1. Introdução

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são incluídos na classe dos lantanídeos (Ln) os elementos de números atômicos 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio). Conhecidos ainda como terras raras (TR), adjetivo esse, relacionado à grande dificuldade de extração e separação destes elementos em minerais, TR bem como seus respectivos íons apresentam propriedades únicas e de grande destaque dentro da química.<sup>1,2</sup>

A busca por novos materiais contendo Ln tornou-se um campo bastante promissor e cada vez mais explorado. O destaque adquirido por esta série se dá principalmente no âmbito tecnológico, e isso é decorrente de suas propriedades únicas, tais como, eletrônicas, ópticas, magnéticas, catalíticas e redox. As peculiaridades destas propriedades melhoram o desempenho de muitos materiais, como lâmpadas, telas de celulares, e ainda de sensores e biossensores.<sup>3,4</sup> Dentre os estados de oxidação dos íons Ln, destacam-se os íons (III), que estão inseridos em diferentes áreas de pesquisa, que vão desde a ciência de materiais até as ciências biológicas.<sup>3</sup>

O óxido de grafeno (GO) ou grafeno oxidado, um dos produtos intermediários do método de obtenção do grafeno por esfoliação química, é um material também de grande interesse. O GO contém em sua estrutura alguns grupos oxigenados, tais como, ácidos carboxílicos, epóxidos e hidroxilas.<sup>5</sup> A presença desses grupos, que são espécies reativas, possibilitam que o GO possa ser funcionalizado, ou seja, modificado quimicamente.<sup>6</sup> O GO é um material inserido no cenário tecnológico, onde se encontram relatados na literatura de aplicações como, em biossensores,<sup>5</sup> super-capacitores,<sup>7</sup> nanomembranas,<sup>8</sup> entre outras. O GO é obtido de maneira mais simples do que o grafeno, sendo um produto estável e solúvel em água, podendo ser empregado na construção de filmes ultrafinos.<sup>9</sup>

A fabricação de filmes ultrafinos de múltiplas camadas vem atraindo bastante interesse em diversas aplicações, tal como, sondas ópticas, eletrônicas, e sensores. Os filmes ultrafinos de múltiplas camadas, são sistemas em escalas nanométricas que podem ser depositados a partir de diversas técnicas, e causam um grande impacto dentro do meio tecnológico, uma vez que representam uma alternativa para o processamento de novos materiais.<sup>10</sup> Uma das técnicas desenvolvidas para deposição de filmes ultrafinos é a automontagem, conhecida também por *layer-by-layer* (LbL). Trata-se de uma técnica simples, que faz uso de polieletrólitos de cargas opostas, onde a adsorção das camadas sobre um substrato é governada por atração eletrostática. O procedimento de fácil reprodução e barato em baixa escala, proporciona o controle da espessura do filme em nível molecular. Além das forças eletrostáticas, forças secundárias são

utilizadas na automontagem de filmes, como, ligações de hidrogênio, ou ainda, coordenação de íons metálicos.<sup>11</sup>

Estudos envolvendo GO e íons Ln é um campo pouco explorado, entretanto este cenário vem se modificando. Alguns estudos demonstram que a incorporação de íons Ln na estrutura do grafeno é uma promissora alternativa de melhorar o comportamento fotoluminescente do grafeno, podendo assim expandir suas aplicações optoeletrônicas e no biosensoriamento.<sup>12</sup>

Um dos atrativos para o desenvolvimento de filmes ultrafinos é a possibilidade de aplicação desses materiais em diversos campos e processos, uma vez que, as técnicas de montagem permitem que átomos e moléculas sejam manipulados de diversas maneiras.<sup>13</sup> A química por sua vez, vem explorando as diversas possibilidades de desenvolvimento de novos materiais, como os filmes ultrafinos com as mais diversas aplicações, como por exemplo, para o desenvolvimento de sensores químicos.<sup>14</sup>

Os sensores químicos são dispositivos capazes de transformar informações de uma reação química ou bioquímica em um sinal analítico mensurável. A projeção de novos sensores químicos tem sido uma grande contribuição para a instrumentação analítica moderna, pois em sua maioria, o desenvolvimento de novos sensores dispensam a utilização de equipamentos sofisticados ou grandes estruturas.<sup>15</sup>

Entre os diversos tipos de sensores químicos, os eletroquímicos são destaque, uma vez que podem ser amplamente usados em diversos testes analíticos rápidos, de baixo custo, podendo detectar compostos químicos e biológicos em baixas concentrações.<sup>15</sup> Deste modo, o desenvolvimento dos sensores eletroquímicos vem fazendo uso de nanomateriais à base de carbono, incluindo o grafeno e GO.<sup>16</sup>

Diante do exposto observa-se que  $\text{Ln}^{3+}$  e GO são promessas no desenvolvimento de materiais com as mais variadas aplicações. Ambos apresentam propriedades únicas, e assim, a combinação desses dois sistemas,  $\text{GO/Ln}^{3+}$  na forma de filmes ultrafinos, amplia as possibilidades de aplicação de ambos em diversos campos. Por esses motivos, o interesse deste trabalho é justamente desenvolver sistemas inovadores, ou seja, filmes ultrafinos de óxido de grafeno com íons lantanídeos incorporados, por meio da técnica de automontagem, bem como suas caracterizações e utilização no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

Desenvolvimento de filmes ultrafinos de GO com íons lantanídeos por meio da técnica LbL, com potenciais aplicações como sensores eletroquímicos.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Desenvolvimento de novos filmes ultrafinos de óxido de grafeno com sais de lantanídeos ( $\text{EuX}_3$  e  $\text{TbX}_3$ ,  $X = \text{NO}_3$  e  $\text{Cl}$ ) pela técnica de automontagem camada por camada (LbL);
- Otimização das condições para a deposição dos filmes, como pH e concentração das soluções de deposição;
- Caracterização dos filmes ultrafinos desenvolvidos por diversas técnicas físico químicas, tais como: espectroscopia Raman e no infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV/VIS), estudos luminescentes, espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), entre outros;
- Avaliação do comportamento eletroquímico dos filmes ultrafinos desenvolvidos visando a aplicação como sensores.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1. Lantanídeos

Descobertos em meados do século XIX, os elementos terras raras não são terras e nem tão raros assim, apresentando-se mais abundantes que muitos outros metais. Quando comparados a metais como prata, ouro e platina, são mais abundantes.<sup>17</sup> O destaque adquirido por esta série se dá, principalmente, no âmbito tecnológico, e isso é decorrente de suas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, catalíticas e redox. As peculiaridades destas propriedades melhoram o desempenho de muitos materiais, como lâmpadas, telas de celulares, motores ou baterias. Com isso, os Ln vem sendo considerados estratégicos para o avanço tecnológico e o novo “ouro do século XXI”.<sup>4,17</sup>

Em resumo, os íons lantanídeos apresentam a configuração eletrônica [Xe] 4f<sup>n</sup> (n = 0-14). O orbital 4f é gradualmente preenchido e não participa de forma significativa na ligação química. Além disso, os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 6s.<sup>4,18</sup>

Íons Ln no estado de oxidação (III) são dominantes, onde suas propriedades eletrônicas e magnéticas são praticamente independentes do ambiente químico externo. O resultado disso são as nítidas linhas de emissão (resultado da transição eletrônica f-f), longo tempo de meia vida de luminescência, alta eficiência de emissão e satisfatória estabilidade.<sup>4,18,21,22</sup> Tais transições é um dos grandes atrativos dos íons lantanídeos, uma vez que geram inúmeras possibilidades de aplicações desses íons em tecnologia, como emissores de luz, *lasers*, sensores, e até mesmo aplicações médicas como fluoroinunoensaios.<sup>3</sup>

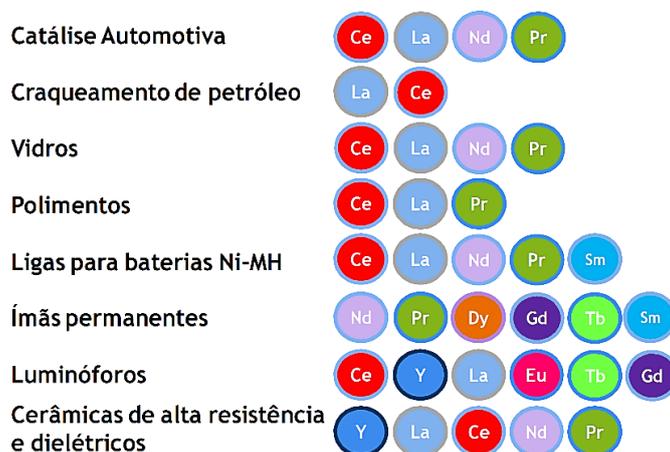
O estado de oxidação (III) possibilita que o Ln adote um grande número de diferentes estruturas e dita, por exemplo, quais os átomos ligantes que preferencialmente se ligarão ao metal. Neste caso, os ligantes preferenciais são ligantes duros, como o oxigênio e nitrogênio.<sup>1,19,20</sup> Os íons Ln<sup>3+</sup> apresentam números de coordenação que variam entre 6-13, onde 8 e 9 são os mais comuns.<sup>1,4</sup>

Entretanto, a luminescência do íon lantanídeo por si só é pouco eficiente, uma vez que suas absorvidades molares são relativamente baixas. A partir dessa limitação, o desenvolvimento de sistemas com íons lantanídeos, tais como complexos, fez-se necessária e permitiram por meio do chamado efeito antena a obtenção de uma luminescência mais eficiente.<sup>4,23</sup>

O efeito antena é uma transferência de energia por meio de um ligante coordenado ao íon lantanídeo, o qual absorve a radiação e, por conseguinte transfere a energia para os estados excitados do metal, que emite a sua luminescência. É possível otimizar as propriedades luminescentes do íon metálico a partir da escolha adequada do ligante. O tipo de ligante intervém diretamente na potência dessa transferência de energia e ligantes com maiores grupos cromóforos se mostram os mais ideais para tal finalidade.<sup>23</sup>

Presentes na medicina, os íons Ln são utilizados como agentes de contraste para diagnósticos não invasivos de doenças em tecidos, por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN). A substância paramagnética quando administrada no corpo altera a intensidade de imagem de RMN indiretamente. O grande destaque nesta aplicação é o gadolínio, por ser paramagnético e o mais clinicamente utilizado.<sup>4,24</sup>

Os Ln estão inseridos em um vasto campo de aplicações, que além da luminescência, baseiam-se nas propriedades redox, ópticas e magnéticas características de tais elementos. A Figura 1 mostra outras aplicações frequentes dos Ln.<sup>25</sup> Dentre as diversas aplicações, a catálise,<sup>26</sup> onde os elementos mais utilizados são o La e o Ce. O Ce, por exemplo, está envolvido em craqueamento de combustível<sup>27</sup> e na composição de redutores de emissão de poluentes automotivos.<sup>28</sup>



**Figura 1:** Principais aplicações das TR.<sup>25</sup>

Além do vasto campo de aplicação dos íons lantanídeos, vários estudos dedicam-se em ampliar e envolver de maneira interdisciplinar diversas áreas, como química, física, biologia e ciências dos materiais. Entre os íons Ln, os íons trivalentes térbio e európio, em particular, devido suas propriedades luminescentes, são amplamente reportados na literatura. Sistemas

contendo estes íons tem vasta aplicação em áreas biológicas e tecnológicas. Na área biológica são utilizados como sondas e marcadores luminescentes conhecidos como fluoroimunoenaios e usados ainda na investigação de células, anticorpos, enzimas dentre outros.<sup>4</sup> Matsumoto e colaboradores relatam um complexo de Eu(III) que por apresentar estabilidade em soluções tampões, permitiu seu uso em ensaios luminescentes, sendo eficientes em vários sistemas biológicos como em DNA<sup>29</sup>

A variedade de possibilidade de coordenação de moléculas orgânicas, aos Ln possibilita que suas propriedades luminescentes sejam intensificadas e assim, ampliando ainda mais as possibilidades de suas aplicações. Raymond e colaboradores descrevem, por exemplo, o uso de um ligante orgânico octadentado capaz de sensibilizar diferentes íons luminescentes como Tb(III) e Eu(III), cada um com sua emissão característica. Tais compostos, apresentam tempos de luminescência que vão de microssegundos à milissegundos, o que facilita a aplicação destes compostos em diversas experiências e ensaios biológicos.<sup>30</sup>

No âmbito tecnológico, térbio e európio são candidatos a várias aplicações, tais como: sensores, fibra lasers, amplificadores, entre outros<sup>31</sup> Dentro da ciência de materiais, são relatados alguns materiais híbridos contendo íons Ln, baseados em grafeno e óxido de grafeno, o que amplia mais uma vez o campo de aplicação dos Ln.<sup>12</sup>

### **3.2. Grafeno e óxido de grafeno**

Dentre as diversas estruturas alotrópicas do carbono conhecidas, o grafeno que foi isolado e caracterizado em 2004 por Geim e Novoselov,<sup>30</sup> (através de uma simples metodologia, no qual usavam uma fita adesiva e um lápis submetendo-o a um processo de esfoliação mecânica), vem ganhando destaque dentro da química, da ciência de materiais e da nanotecnologia.<sup>32,33</sup>

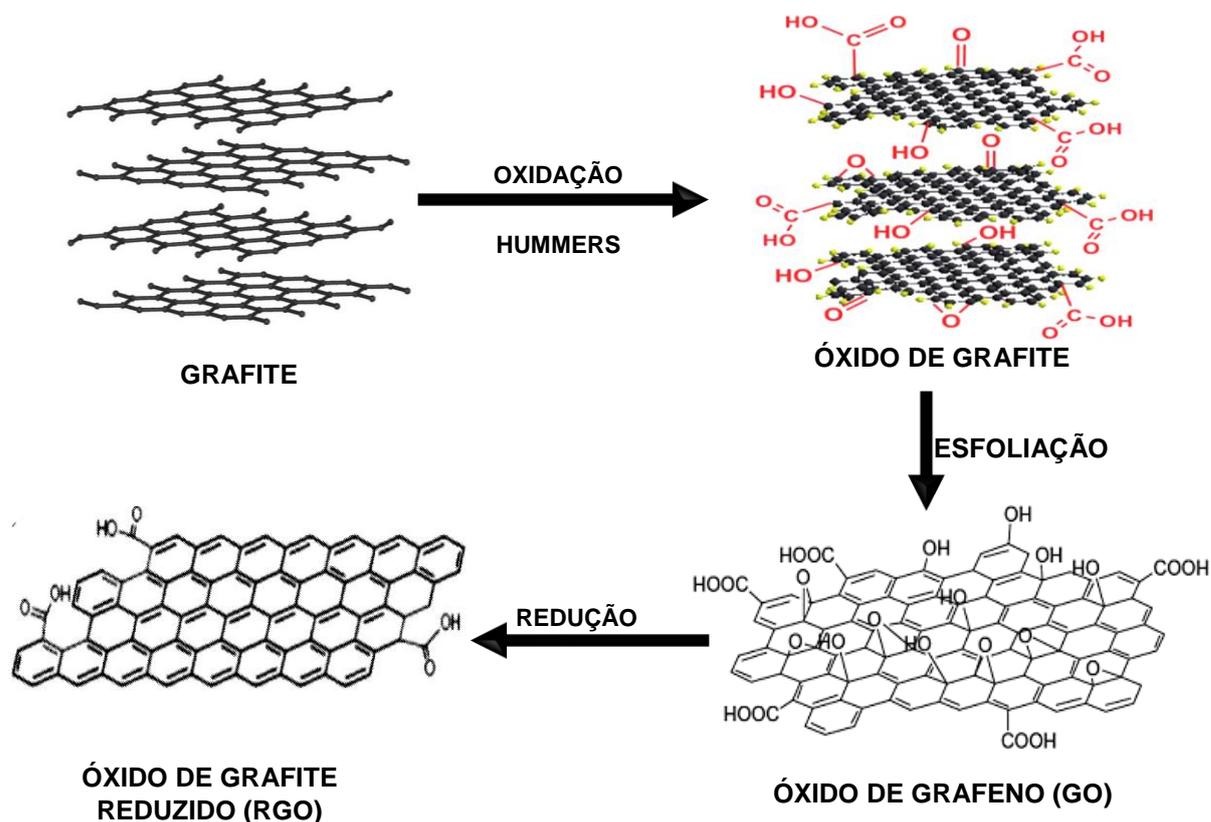
O grafeno refere-se a uma monocamada de grafite bidimensional (2D), onde átomos de carbono  $sp^2$  se arranjam de modo a formar uma estrutura em “favo de mel”, e possui propriedades físicas e químicas de grande interesse científico.<sup>32</sup> Algumas dessas propriedades superam as de qualquer outro material conhecido, como uma de suas mais evidentes, a mobilidade eletrônica que consegue chegar próximo dos 200.000  $cm^2/V.s$ . O grafeno possui ainda, grande área superficial (teórica, em torno de 2600  $m^2/g$ ) e uma excelente condutividade térmica ( 5000  $W m^{-1} K^{-1}$ ), superando até mesmo a condutividade da prata. Alguns estudos demonstram que o grafeno pode ainda atuar como um transistor, operando em torno de

300 GHz, havendo ainda a possibilidade de elevação desta frequência para a casa dos THz, tornando-o um promissor candidato a suceder o silício em campos de aplicação eletrônica.<sup>34-36</sup>

Grande parte das propriedades do grafeno está diretamente ligada à sua rede cristalina. Um dos grandes desafios encontrados é a disponibilidade de métodos de produção de amostras de grafeno em massa e com qualidades estruturais adequadas. Existem algumas maneiras de obtenção de uma folha de grafeno, tais como, deposição química por vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), esfoliação micromecânica do grafite, crescimento epitaxial sobre superfícies eletricamente isolantes e ainda a partir de suspensões coloidais.<sup>37,38</sup>

Dentre esses métodos, a esfoliação micromecânica do grafite é a mais simples e de fácil reprodução. Entretanto, essa produção gera apenas uma razoável quantidade de grafeno, sendo um grande problema caso haja a necessidade de produção de maior quantidade do material.<sup>37,39</sup> Entre as alternativas já conhecidas, uma maior quantidade de amostras de grafeno pode ser preparada pela esfoliação química do grafite. Neste caso, o método é dependente das etapas químicas envolvidas, como ilustrado na Figura 2.

O procedimento trata-se de três etapas, onde a primeira consiste na oxidação do grafite ao óxido de grafite. Para isso, geralmente é utilizado o método Hummers Offeman,<sup>41</sup> onde faz-se o uso de um agente oxidante forte derivado da mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio a uma temperatura de 45 °C. A etapa seguinte consiste na esfoliação do óxido de grafite em GO, pela separação das monocamadas bidimensionais contendo ainda alguns grupos oxigenados, e por último o óxido de grafeno é quimicamente reduzido por algum agente redutor, como por exemplo a hidrazina, produzindo assim o óxido de grafeno reduzido (RGO).<sup>40,41,42</sup>



**Figura 2:** Representação esquemática do processo de oxidação do grafite pelo método Hummers para obtenção do óxido de grafeno reduzido (RGO)(adaptado).<sup>36</sup>

O método ilustrado anteriormente não gera diretamente o grafeno. A presença dos grupos oxigenados na estrutura da folha torna-o um material conhecido como óxido de grafeno (GO) ou quando reduzido, óxido de grafeno reduzido (RGO). Os grupos oxigenados contidos na estrutura do GO e RGO possibilitam a dispersão desses materiais em solventes polares, permitindo o estudo do GO e RGO em suspensões ou fluidos.<sup>12,40</sup> Além de facilitar a dispersão de folhas de óxido de grafeno em uma variedade de solventes, os grupos funcionais permitem que a estrutura seja funcionalizada com diversas moléculas, átomos ou íons metálicos.<sup>12</sup>

De um modo geral, a manipulação do GO por químicos e cientistas de materiais é a mais preferível, uma vez que sua preparação e processamento é mais simples. O GO, quando comparado ao grafeno puro, apresenta algumas diferenças, sendo a mais marcante e evidente é condutividade. Enquanto um é altamente condutor (grafeno puro na forma cristalina), o outro é um isolante (GO). Isso é decorrente dos defeitos de rede cristalina introduzidos na estrutura, devido ao processo de oxidação, como os grupos carboxílicos hidroxilas e epóxidos.<sup>43</sup>

Estudos iniciais sobre as aplicações do GO davam enfoque principalmente no desenvolvimento de Nano compósitos e capacitores. Contudo, há relatos de materiais híbridos baseados em GO com aplicações em tecnologia, como biossensores, supercapacitores,

nanomembranas, fabricação de filmes com grandes áreas superficiais, dentre outros.<sup>42,43</sup> Atualmente, o GO tem sido amplamente estudado e utilizado em aplicações relacionadas ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos.<sup>45,46</sup>

Outro grande interesse acerca do GO é o aprimoramento de suas propriedades ópticas, como a luminescência. Com isso, uma das estratégias desenvolvidas é a incorporação de moléculas cromóforas como a porfirina em sua estrutura.<sup>46</sup> Entretanto, alguns estudos demonstraram que moléculas orgânicas que apresentavam tempos de vida radiativa relativamente curtos quando inseridos na estrutura do grafeno o mesmo acaba por desativar a fluorescência das moléculas, devido à transferência de energia para o grafeno. Em contrapartida, compostos com íons lantanídeos e GO surgem como uma alternativa para o desenvolvimento de sistemas com promissoras propriedades luminescentes.<sup>46,48,49</sup>

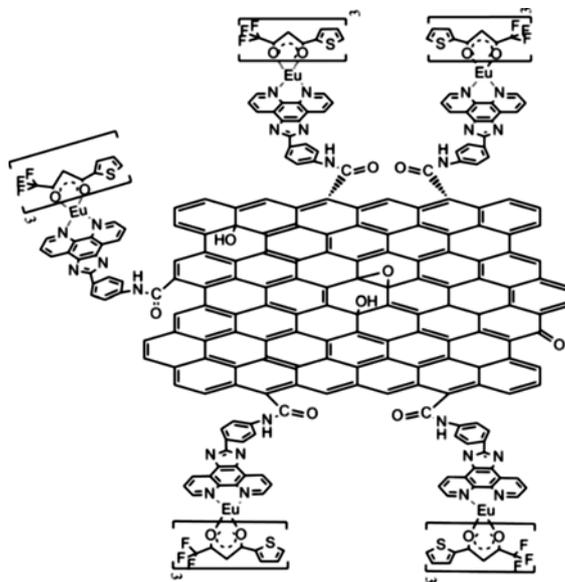
### **3.3. Óxido de grafeno e lantanídeos**

Devido à presença de grupos oxigenados na estrutura do GO, vários estudos demonstram sua eficácia em adsorver diferentes átomos, moléculas e íons metálicos. A incorporação de íons metálicos a uma folha de GO pode torná-lo promissor em diversas aplicações, incluindo a catálise, como condutor térmico, dispositivos magnéticos e em eletrônica. São observadas, por exemplo, significativas melhorias nas propriedades mecânicas do GO, quando metais alcalinos terrosos, como o cálcio e o magnésio, são incorporados em sua estrutura.<sup>50,51</sup>

Materiais à base GO com boas propriedades ópticas são sistemas de grande interesse atual. Várias são as propostas para a construção de materiais híbridos de GO, sendo uma delas a incorporação de compostos ou elementos terras raras, ou ainda nanopartículas na estrutura do GO.<sup>6</sup>

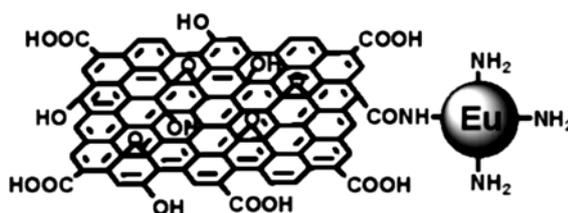
A dopagem do GO com íon Ln, ou com complexos de Ln, vem se mostrando um caminho promissor para melhorar o comportamento fotoluminescente do GO e, ainda, possibilitando a expansão das aplicações destes sistemas. Ajayan e colaboradores,<sup>52</sup> por exemplo, incorporaram complexos de európio na estrutura do GO, obtendo sistemas com propriedades luminescentes. Alguns estudos trazem propostas de funcionalização de complexos de TR por meio de uma abordagem não-covalente,<sup>12</sup> e outros a obtenção do híbrido GO/complexo de Ln através de ligações covalentes. Jiantai Ma e colaboradores,<sup>53</sup> desenvolveram um híbrido de GO com complexo de európio (Figura 3), onde as propriedades

fluorescentes do GO foram melhoradas, e sugere que a combinação dos dois sistemas gerou um nanomaterial funcional, com possíveis aplicações em análises de biomoléculas.



**Figura 3:** Representação esquemática do nanocompósitos de GO com complexos de európio incorporados.<sup>53</sup>

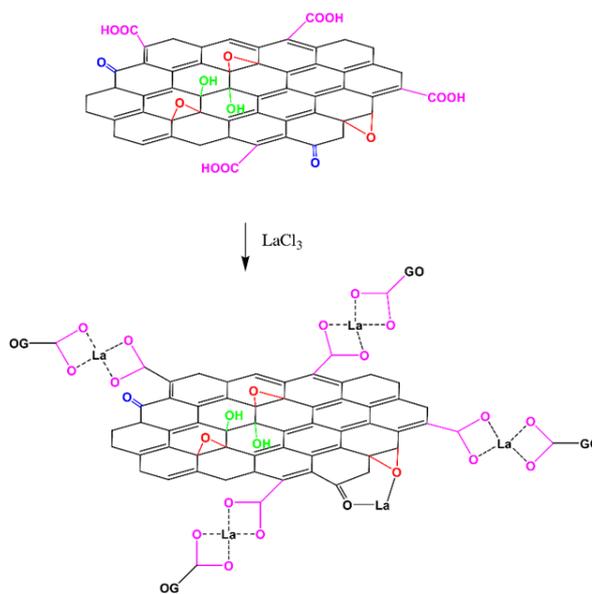
Outros estudos, por exemplo, dedicam-se a explorar as possibilidades de aplicação do GO em áreas biomédicas, como aplicação de sondas luminescentes. Zhao e colaboradores<sup>54</sup> desenvolveram um novo material funcional de GO e nanopartículas de complexo de Eu(III) (Figura 4), que apresentou um longo tempo de vida fluorescente e com potenciais aplicações biomédicas.



**Figura 4:** Óxido de grafeno funcionalizado com nanopartículas de complexos de európio.<sup>54</sup>

Qian Zhang e colaboradores, por sua vez, exploraram a interação entre GO e cloreto de lantânio (LaCl<sub>3</sub>). Resumidamente, a metodologia utilizada para a preparação do compósito de GO com LaCl<sub>3</sub>, consistia na adição de soluções de LaCl<sub>3</sub> de variadas concentrações em uma suspensão de GO (0,2 mg mL<sup>-1</sup>). Em seguida, as misturas eram mantidas sob agitação de 24 h à temperatura ambiente, com o auxílio de tratamento ultrassônico. Por fim, os compósitos

La/Cl<sub>3</sub> eram filtrados com uma membrana de microporos e os materiais secos. Após algumas análises, a coordenação do íon La<sup>3+</sup> nos grupos carboxílicos das bordas do GO, nos epóxidos e hidroxilas era confirmada, bem como uma interação eletrostática entre os La<sup>3+</sup> com os grupos aromáticos. Entretanto, os íons La<sup>3+</sup> coordenam-se preferencialmente nos grupos oxigenados (Figura 5).<sup>55</sup>



**Figura 5:** Representação da reação entre o LaCl<sub>3</sub> e folhas de GO, e consequente coordenação dos íons Ln aos grupos carboxilas presentes nas extremidades do GO.<sup>55</sup>

Grande parte dos estudos envolvendo GO e Ln baseiam-se na ideia principal de potencializar as propriedades ópticas do GO. Entretanto, outros estudos envolvendo GO e Ln que exploram outras propriedades como, eletroquímicas, mecânicas e térmicas são pouco relatados na literatura. Alguns materiais baseados em GO e Ln são utilizados para a remoção de íons de cádmio e cobalto de grandes volumes de soluções, por exemplo.<sup>56</sup> Há também descrito a literatura, um material à base de RGO com complexos de térbio que foi utilizado para a detecção de dopamina em uma solução tamponada.<sup>57</sup>

Diante disso, neste trabalho, se propõe o desenvolvimento de filmes ultrafinos automontados pela técnica LbL, utilizando como precursores o GO e íons Ln<sup>3+</sup>. Estes são sistemas inovadores e com promissoras aplicabilidades, uma vez que, até a presente data, não é de nosso conhecimento trabalhos descrevendo este tipo de sistema.

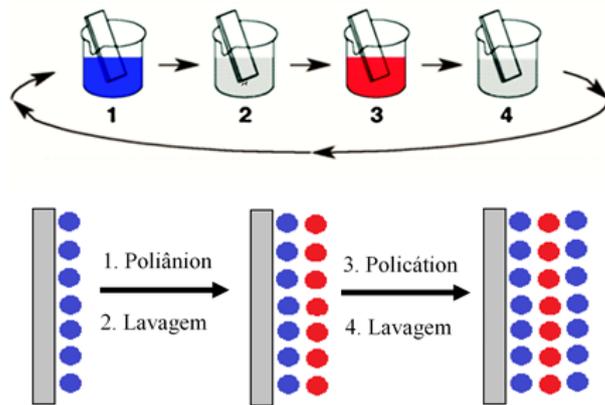
### 3.4. Filmes automontados pela técnica LbL

O interesse por montagem de nanomateriais, como os filmes ultrafinos de múltiplas camadas que podem possuir diferentes composições inorgânicas e/ou orgânicas, vem crescendo consideravelmente. Os filmes possuem grande potencial em diversas áreas de aplicação, tais como, catálise, sensores e tecnologias de displays, são alguns exemplos.<sup>58,59</sup>

Várias são as técnicas utilizadas no processamento de filmes ultrafinos, tais como, *Langmuir-Blodgett* (LB), processamento sol-gel, deposição por vapor químico. Entretanto, tais técnicas apresentam algumas limitações, como instabilidade mecânica, instrumentação cara e difícil controle do processo de montagem dos filmes.<sup>59</sup>

A partir dessas problemáticas, Decher e colaboradores<sup>60</sup> desenvolveram um método simples e eficaz para automontagem de novos filmes conhecida como *layer-by-layer* (LbL - camada por camada). O método LbL têm alcançado bastante sucesso na preparação de variados materiais, como filmes ordenados. Um de seus principais atrativos é o seu baixo custo de instrumentação, simplicidade e reprodutível. A construção dos filmes nanoestruturados pode ser facilmente controlada. Outra vantagem deste método, é a grande variedade de materiais que podem ser usados na construção dos filmes sendo eles orgânicos, inorgânicos, dispersões coloidais, ou até mesmo materiais biológicos.<sup>59,61-63</sup>

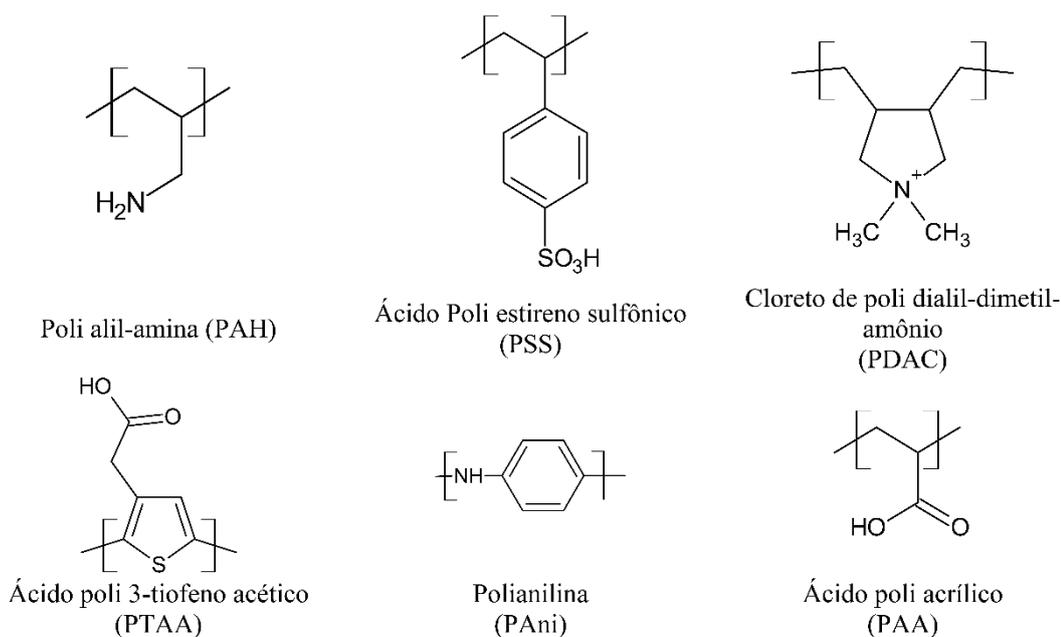
Esta técnica (LbL) é baseada na atração eletrostática de espécies eletrolíticas, como policátions e poliânions, em soluções diluídas. Como ilustrado na Figura 6, um substrato é imerso em uma solução onde a carga da espécie é negativa (1), o substrato torna-se carregado negativamente com a formação de uma monocamada desse poliânion, em seguida o substrato é lavado e secado para a retirada do excesso de material não adsorvido. Após esta etapa, o substrato agora com uma monocamada negativa, é imerso em uma solução carregada positivamente (2) e, assim, se forma a primeira bicamada. Este processo pode ser repetido inúmeras vezes, dependendo somente da aplicação e propriedade em que se deseja obter.<sup>64</sup>



**Figura 6:** Representação esquemática da técnica LBL (adaptado).<sup>64</sup>

O controle e qualidade do crescimento do filme obtido por este método, depende de inúmeros fatores, como o pH, força iônica, concentração das espécies, tempo de imersão e enxague, solventes e solubilidade.<sup>65</sup> A otimização das condições de trabalho é de extrema importância, para que o sistema desejado obtenha as características desejadas.

Alguns polieletrólitos são convencionalmente utilizados na construção de filmes ultrafinos, tais como, para espécies catiônicas: poli(cloridrato de alilamina) (PAH), hidrocloreto poli(dialil dimetilamônio) (PDAC) e polietilenoimina (PEI). Para espécies aniônicas: poliestirenosulfonato de sódio (PSS), poli(vinil sulfato de sódio (PVS), e poli(ácido acrílico) (PAA) (Figura 7).<sup>64</sup>

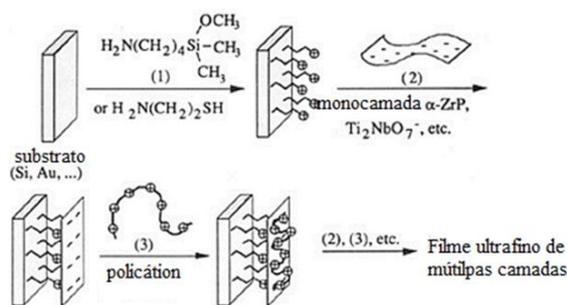


**Figura 7:** Polieletrólitos tipicamente usados na técnica LbL (adaptado).<sup>64</sup>

Os polieletrólitos são compostos que podem apresentar estruturas catiônicas ou aniônicas e desempenham papel importante na deposição de filmes automontados. Em sua maioria apresentam alta solubilidade em água e atuam com a compensação de cargas na adsorção do material de interesse.<sup>66</sup> O PDAC é um polieletrólito solúvel em água bastante utilizado em estações de tratamento de água, em indústrias de mineração e em aplicações biológicas. Além disso, pode atuar como uma camada alternada no processo de automontagem, uma vez que possui alta densidade de carga positiva sendo apropriada para modificar superfícies, tornando-as catiônicas e capazes de atrair grupos funcionais carregados negativamente para a superfície utilizada, facilitando assim o processo de automontagem.<sup>64</sup>

Dentro das técnicas de formação de filmes ultrafinos observa-se que é predominante a presença de forças secundárias, como as interações eletrostáticas. No entanto, as técnicas não estão limitadas a este tipo de interação. É importante salientar que os filmes nanoestruturados que são construídos por atração eletrostática, podem também apresentar contribuição de ligações covalentes, sendo esta uma das abordagens defendidas neste trabalho.

Alguns estudos por exemplo, apresentam a LbL como método para a construção de filmes com a incorporação de alguns metais, ou seja, através de uma ligação covalente e/ou coordenação entre um metal e um ligante.<sup>62</sup> Este tipo de estudo foi iniciado por Mallouk (1994)<sup>67</sup>, que descreve a interação entre grupos inorgânicos com cátions poliméricos (Figura 8). Mallouk descreve ainda que, as interações eletrostáticas predominantes na técnica LbL, permitem a criação de uma variedade de heteroestruturas.



**Figura 8:** Esquema de adsorção sequencial para a produção de filmes multicamadas por adsorção de ânions inorgânicos e cátions poliméricos.<sup>67</sup>

De modo geral, a técnica LbL, por ser uma técnica simples e versátil, permite que adaptações sejam realizadas, de modo a se obter uma variedade de filmes, das mais diversas

composições.<sup>68</sup> Diante disso, a utilização de GO na construção de filmes de múltiplas camadas é possível, bem como a incorporação de moléculas e íons metálicos, mas especificamente íons Ln a esta nova estrutura.

Várias são as propostas para aplicação de filmes ultrafinos, tais como, em diodos emissores de luz, sensores para gases, filmes de materiais biológicos, biossensores, entre outros. Levando-se em consideração as propriedades inerentes ao GO e aos Ln, os filmes automontados GO/Ln apresentam grande possibilidade de aplicação como sensor eletroquímico.

### **3.5. Sensores químicos e eletroquímicos**

Sensores químicos são dispositivos que transformam uma informação química (reação química, presença de uma espécie química, variação de composição, pH, força iônica, potencial eletroquímico) em um sinal analítico mensurável.<sup>15, 69</sup>

Os sinais obtidos por sensores químicos estão associados ao elemento quimicamente seletivo do sensor. Esses sinais são analisados a partir de parâmetros como reprodutibilidade, linearidade, sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e estabilidade.<sup>69,70</sup> Dentre estes parâmetros listados, a sensibilidade e seletividade são os que mais influenciam na função de um sensor químico. A resposta do sensor ao analito de interesse está relacionada com a seletividade. E em contrapartida, a sensibilidade diz respeito à capacidade do sensor em determinar as menores variações de quantidades de analitos, de maneira reprodutível.<sup>70</sup>

Apesar da variedade de sensores, o sensor eletroquímico predomina dentre os demais basicamente por sua versatilidade. Os sensores eletroquímicos podem ainda ser divididos em três classes, dependendo do modo de operação, sendo eles: potenciométrico (medida de voltagem), amperométrico (medida de corrente) e condutimétrico (medida de condutividade e resistividade).<sup>15</sup>

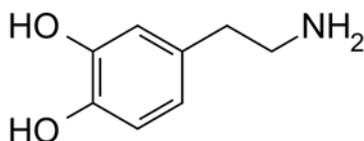
O sinal analítico de um sensor eletroquímico está associado a interação entre o analito e uma membrana, um filme, uma monocamada, por exemplo, que comumente localizam-se na extremidade do transdutor (eletrodo).<sup>71</sup>

A técnica LbL é uma maneira de desenvolvimento de sensores, uma vez que possibilita a combinação de diferentes nanomateriais, compostos inorgânicos, orgânicos e biológicos. As interações presentes nas camadas dos filmes depositados, proporcionam um efeito sinérgico, ou seja, as propriedades individuais dos componentes do filme são melhoradas e, em consequência, há possibilidades de novas propriedades interessantes para sensoriamento.<sup>72</sup>

Vários são os materiais e nanomateriais que apresentam propriedades específicas para aplicações em sensores eletroquímicos. Entre alguns nanomateriais, o óxido de grafeno por apresentar dependência da condutividade com o ambiente químico, capacidade de adsorção, baixo custo de produção, por sua natureza hidrofílica, grande área superficial, torna-se um excelente material para várias aplicações, por exemplo, como sensor eletroquímico. Além disso, a pequena espessura do grafeno proporciona uma fina superfície de eletrodo, e isso contribui para uma rápida condução de elétrons.<sup>73</sup>

Neste sentido, há relatos na literatura de fabricação de microeletrodos constituídos de múltiplas camadas de PDAC/GO utilizados como sensores de produtos químicos em soluções aquosas, tais como, cloreto de sódio, ácido clorídrico, hidróxido de amônio e sacarose. São reportados também sensores eletroquímicos a base de óxido de grafeno sensíveis e seletivos para arsênio utilizando L-leucina para o bioreconhecimento.<sup>74</sup> Há ainda descrito na literatura estudos eletroquímicos de filmes ultrafinos de PDAC com nanotubos de carbono para a determinação de dopamina (DA), onde tal sistema surge como uma nova alternativa para a determinação seletiva e sensível da DA na presença de interferentes.<sup>16</sup> Outros estudos dedicam-se a construção de sensores eletroquímicos baseados em grafeno, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido para a detecção de dopamina.<sup>16</sup>

Neurotransmissores como as catecolaminas podem facilmente ser oxidadas ou reduzidas em pH fisiológicos e, assim, a neurotransmissão pode ser acompanhada em tempo real. Dentro da classe das catecolaminas, a dopamina (DA) (Figura 9) é uma das mais importantes, uma vez que está envolvida em diversas funções motoras e cognitivas. A ausência de DA no cérebro está relacionada com doenças como esquizofrenia e Parkinson. Intrínseco a dopamina estão os estímulos de satisfação e saciedade.<sup>75</sup>



**Figura 9:** Estrutura molecular da dopamina (DA).

Em virtude das baixas concentrações de DA liberadas e recapturadas no meio intercelular (0,01 - 1  $\mu$ M para pessoas saudáveis), um sensor eletroquímico deve apresentar resposta rápida, ser sensível e altamente seletivo. Entretanto, a detecção de DA é dificultada principalmente pela presença de outros compostos, como ácido ascórbico e outros neurotransmissores como a serotonina e norepinefrina.<sup>76</sup> Estudos mostram que, compósitos a

base de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, utilizados em modificação ou construção de sensores eletroquímicos, demonstram sensibilidade frente a DA.<sup>16</sup> Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho é desenvolver filmes automontados com GO e  $\text{Ln}^{3+}$  para a detecção de DA.

## 4. Etapa experimental

### 4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados na realização deste trabalho não passaram por processos de purificação prévios. A marca dos reagentes e solventes utilizados estão dispostos na tabela a seguir:

**Tabela 1:** Relação de reagentes/solventes

Reagentes/Solvente	Marca
Óxido de térbio - 99,99%	Sigma-Aldrich
Óxido de Európio – 99,5%	Sigma-Aldrich
Álcool etílico absoluto – P.A.	Cromolline
Ácido clorídrico – P.A.	Dinâmica
Ácido nítrico – 65% P.A.	Vetec
Peróxido de Hidrogênio 30%	Vetec
Hidrazina - 24 %	Vetec
Hidróxido de amônio - 47%	Vetec
Hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio)-PDAC	Sigma-Aldrich
Óxido de grafite*	—
Água ultrapura (18 Mohm.cm)**	—
Cloreto de potássio (KCl) – 99,5 %	Dinâmica
Dopamina – 99%	Sigma-Aldrich
Ácido ascórbico – 99%	Dinâmica

\*Obtido por meio da metodologia Hummers e Offeman.

\*\*Obtida por um purificador de água da Milli-Pore modelo Milli-Q.

As soluções e suspensões utilizadas na execução deste trabalho bem como suas respectivas concentrações encontram-se descritas na tabela a seguir:

**Tabela 2:** Relação das soluções estoques utilizados.

<b>Soluções</b>	<b>Concentração</b>
Nitrato de térbio*	1 e 2 g.L <sup>-1</sup>
Cloreto de térbio *	1, 2, 5 e 10 g.L <sup>-1</sup>
PDAC	1 g.L <sup>-1</sup>
GO*	0,2 g.L <sup>-1</sup>
Ácido clorídrico diluído	—
Cloreto de potássio	0,1 mol L <sup>-1</sup>
Dopamina	1, 2, 3, 4 e 5 mmol.L <sup>-1</sup>
Dopamina/Ácido Ascórbico	(1:1; 1:2 e 1:5 mmol) em KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup>

\*Em determinadas etapas tiveram o pH ajustado com solução diluída de HCl. Podendo ser 10, 4,5 ou 3,1.

## **4.2. Instrumentação**

### **4.2.1 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis**

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro Varin Cary 5000, na Central de Análise do Instituto de Química – UnB.

### **4.2.2. Espectroscopia Raman**

Os espectros de Raman dos filmes depositados sobre lâminas de quartzo foram obtidos na configuração micro-Raman (lente objetiva com magnificação de 50x) utilizando-se o espectrofotômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000, equipado com uma CCD. A excitação das amostras foi realizada com o laser de íon Argônio com  $\lambda = 514,5$  nm, com intensidade de 0,25 mW. As análises foram realizadas no Laboratório de espectroscopia Óptica do Instituto de Física – UnB.

### **4.2.3. Espectroscopia no infravermelho**

Os espectros de Infravermelho dos filmes foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet Nexus 470 com software OMINC. As medidas por transmissão foram feitas com 256 scans e resolução 4 cm<sup>-1</sup>; as de reflexão com 512 scans e 4 cm<sup>-1</sup> de resolução. As análises foram realizadas pela Dra Débora Balogh no Laboratório de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física da USP de São Carlos.

#### 4.2.4. Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS)

Foi utilizado um espectrômetro de massa com fonte de plasma acoplado, modelo Nexion (Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA) equipado com um sistema de introdução de amostras através de uma bomba peristáltica, um nebulizador de fluxo cruzado e uma câmara concêntrica. Foi usado em todos os estudos para procedimento desenvolvimento para determinar a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . gás argônio, 99,996 pureza, (White Martins, São Paulo, SP, Brasil) em todas as medições no ICP-MS. Os parâmetros operacionais do instrumento ICP-MS são mostrados na Tabela 3. Os tratamentos de amostras foram realizadas num modelo de forno microondas Ethos. As análises foram realizadas pela Dra. Tatiane de A. Maranhão no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina

**Tabela 3:** Parâmetros operacionais do instrumento de ICP-MS.

Cones amostrador/skimmer	Ni
Medida de sinal	Peak hopping
Leituras por replicata	50
Modo auto lens	On
Potência de rádio frequência	1600 W
Voltagem do detector	Pulso 1250 V Analogico -1675 V
Vazão do gás	Principal 18 L min <sup>-1</sup> Auxiliar 1,2 L min <sup>-1</sup> Nebulizador 1,02 L min <sup>-1</sup>
Tempo morto	35 ns
Modo de operação do detector	Pulso
Dwell Time	25 ms

#### 4.2.5. Voltametria Cíclica – VC

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT204 em uma célula eletroquímica com capacidade para 50 mL. Os filmes de GO/Ln<sup>3+</sup> depositados sobre substratos de ITO foram usados como eletrodo de trabalho, enquanto um eletrodo de Ag/AgCl de dupla junção foi utilizado como eletrodo de referência e como contra-eletrodo, um fio de platina. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros do Instituto de Química – UnB (LabPol-IQ-UnB).

### **4. 3. Metodologia**

#### **4.3.1. Síntese dos sais de lantanídeos**

Os sais de lantanídeos ( $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) foram obtidos a partir de seus respectivos óxidos. Foram pesados aproximadamente 400 mg do óxido de lantanídeo ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) e adicionou-se 2 mL de água deionizada em um béquer de 100 mL. Em seguida, foi adicionado sob agitação, ácido nítrico ou clorídrico (dependendo do sal pretendido), até a dissolução do óxido de lantanídeo. Tal sistema foi mantido sob agitação e aquecimento de aproximadamente 80 °C até quase evaporação completa do solvente. Em seguida, adicionaram-se 5 mL de água deionizada, e novamente submetido a agitação e aquecimento até a evaporação e quase secagem. Este procedimento de diluição e secagem com água deionizada foi repetida aproximadamente 8 vezes até a obtenção da solução com do pH em torno de 5. Em seguida, foi adicionado 5 mL de etanol e, em constante agitação, até a evaporação total (com aquecimento), secagem e consequente obtenção do sal de lantanídeo de interesse ( $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>77</sup>

#### **4.3.2. Preparação da suspensão de óxido de grafeno**

A amostra inicial de óxido de grafite foi obtida pelo método de Hummers e Offeman<sup>41</sup> e fornecida pelo LabPol-IQ-UnB. O óxido de grafeno, foi preparado na forma de suspensão coloidal ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$ , pH=10) a partir da dispersão do óxido de grafite com um disruptor ultrassônico – Branson Soni-Tech Digital Sonifier 450. A sonificação ocorreu durante 30 minutos, em modo pulsado (5s ligado/ 5s desligados) a 230 W. Os eventuais precipitados foram eliminados por centrifugação (6000 rpm/ 10 min). A suspensão de GO obtida foi armazenada na geladeira.

#### **4.3.3. Limpeza dos substratos (lâmina de quartzo, vidro óptico e vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO))**

Os substratos de quartzo e vidro óptico foram limpos, separadamente, seguindo as seguintes etapas:

1. Imersão das lâminas durante 20 minutos em uma solução “piranha”, preparada na proporção 3:1 v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente;

2. Em seguida, as lâminas foram lavadas com água deionizada. Esse processo de lavagem da lâmina foi repetido cinco vezes.

3. Imersão das lâminas em uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , na proporção 1:1:5 v/v, a 70 °C durante 30 minutos;

4. E por fim, as lâminas foram novamente lavadas com água deionizada. Processo de lavagem da lâmina repetido cinco vezes.

Após realizadas tais etapas, as lâminas foram armazenadas em água deionizada na geladeira.

As lâminas de ITO foram limpas esfregando-as uma por uma, manualmente, com luva, usando apenas detergente. Ainda com detergente, as lâminas foram imersas em água deionizada em banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida, as lâminas foram lavadas várias vezes com água deionizada e novamente submetidas a banho de ultrassom por 20 minutos em água deionizada. Após a lavagem, as lâminas limpas foram armazenadas na geladeira.

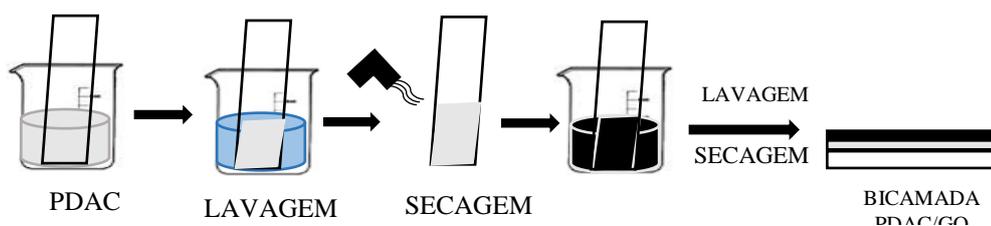
#### **4.3.4. Preparação dos filmes ultrafinos GO/Ln<sup>3+</sup>**

Os filmes ultrafinos GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> foram obtidos pela técnica de automontagem LbL, sobre substratos de quartzo, vidro e vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO). As soluções aquosas utilizadas foram: sais de lantanídeos em concentrações variadas variações de pH: 7, pH=4,5 e pH=3,3; solução de PDAC (1 g L<sup>-1</sup>), suspensão de óxido de grafeno (GO) (0,2 g L<sup>-1</sup>) (pH= 10; pH=4,5 e pH= 3,3) e solução de limpeza/enxágue (pH=7; pH=4,5 e pH=3,3).

A deposição foi realizada manualmente, seguindo as etapas da técnica LbL. Para o acompanhamento do crescimento dos filmes foram utilizadas lâminas de quartzo e o crescimento foi monitorado pela variação da absorbância no UV-Vis, em função do número de camadas adsorvidas no substrato. Primeiramente, foi necessária a deposição uma pré-camada depositada no substrato, com imersão alternada em uma solução de PDAC (solução catiônica) e GO (suspensão aniônica). O tempo de imersão para o PDAC foi 10 minutos e 3 minutos para o GO. Após cada etapa, foram imersos em água ultrapura, sob agitação magnética vigorosa por aproximadamente 20 segundos (para retirar o excesso de material não adsorvido) e secado com jato de ar comprimido. A Figura 10 ilustra a deposição de uma pré-bicamada PDAC/GO:

Após a deposição da pré-camada, a adsorção dos íons de lantanídeos e GO foi realizada pela imersão alternada do substrato com a pré-camada em soluções de cloreto de térbio ou

cloreto de európio (solução catiônica) e GO (suspensão aniônica). O tempo de imersão para as soluções de cloreto de térbio ou európio foram de 10 minutos e 3 minutos para imersão no GO. A metodologia de deposição segue o mesmo procedimento descrito anteriormente. Ao término de cada ciclo, obtém-se uma nova bicamada,  $(GO/Tb^{3+})_n$  ou  $(GO/Eu^{3+})_n$ , onde n representa o número de bicamadas.



**Figura 12:** Esquema de deposição das bicamadas PDAC/GO.

#### 4.3.5. Processo de redução dos filmes $GO/Ln^{3+}$

Foram utilizados dois métodos de conversão dos filmes  $(GO/Tb^{3+})_n$  e  $(GO/Eu^{3+})_n$  para a forma reduzida do GO (RGO). O primeiro método de redução foi a exposição dos filmes a radiação UV (254 nm) de lâmpadas Osram 8W, durante duas horas (uma hora de exposição para cada lado do filme). O segundo método de redução, foi a imersão dos filmes em uma solução aquosa 8% de hidrazina sob aquecimento de aproximadamente 60 °C por 10 minutos.<sup>78</sup> Após este procedimento, o filme foi lavado com água deionizada e secado com jato de ar comprimido. Em seguida, os filmes foram submetidos à análise de espectroscopia UV-Vis e espectroscopia Raman.

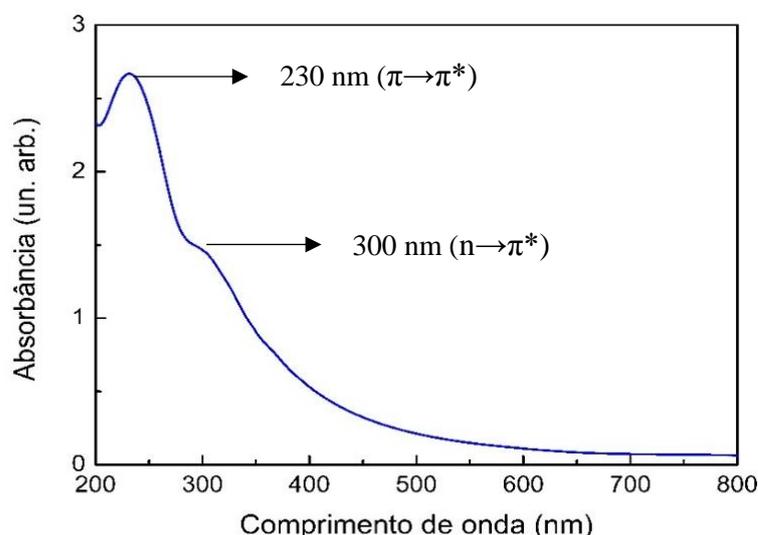
#### 4.3.6. Voltametria cíclica - VC

O filme automontado depositado sobre o ITO (*tin-doped indium oxide*), com área de aproximadamente 0,8 cm<sup>2</sup>, foi utilizado como eletrodo de trabalho. Como eletrólito suporte para todos os experimentos foi utilizado cloreto de potássio (KCl) na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A resposta eletroquímica dos substratos ITO não modificados e modificados com filme de  $(GO/Tb^{3+})_n$  e  $(GO/Eu^{3+})_n$  foi avaliada por VC, com soluções de diferentes concentrações de dopamina (1 mmol a 5 mmol) sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Como interferente, usou-se ácido ascórbico, sendo preparadas soluções com proporções de dopamina (DA) fixa e variando o ácido ascórbico (AA), (1:1; 1:2 e 1:5). Todas as soluções foram preparadas em KCl 1 mol.L<sup>-1</sup>. Tais eletrodos foram avaliados em um intervalo de potencial entre - 0,2 e + 0,8 V, com velocidade de varredura do potencial de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Espectroscopia na região do UV-Vis

Uma das principais técnicas de caracterização do óxido de grafeno é a espectroscopia UV-Vis.<sup>79</sup> Tal técnica se baseia na medição das transições eletrônicas de moléculas provocadas pela excitação óptica. De um modo geral, as transições eletrônicas ocorrem entre o orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO).<sup>79</sup> O GO apresenta uma banda característica em 230 nm, correspondente às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  comum as ligações C=C dos anéis aromáticos (Figura 11). É observado também, uma banda menos intensa em 300 nm, que corresponde às transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , que são atribuídas aos grupos oxigenados, especialmente a carbonila (C=O).<sup>80</sup>



**Figura 13:** Espectro na região do UV-Vis da amostra da solução de GO com concentração 0,2 g.L<sup>-1</sup>.

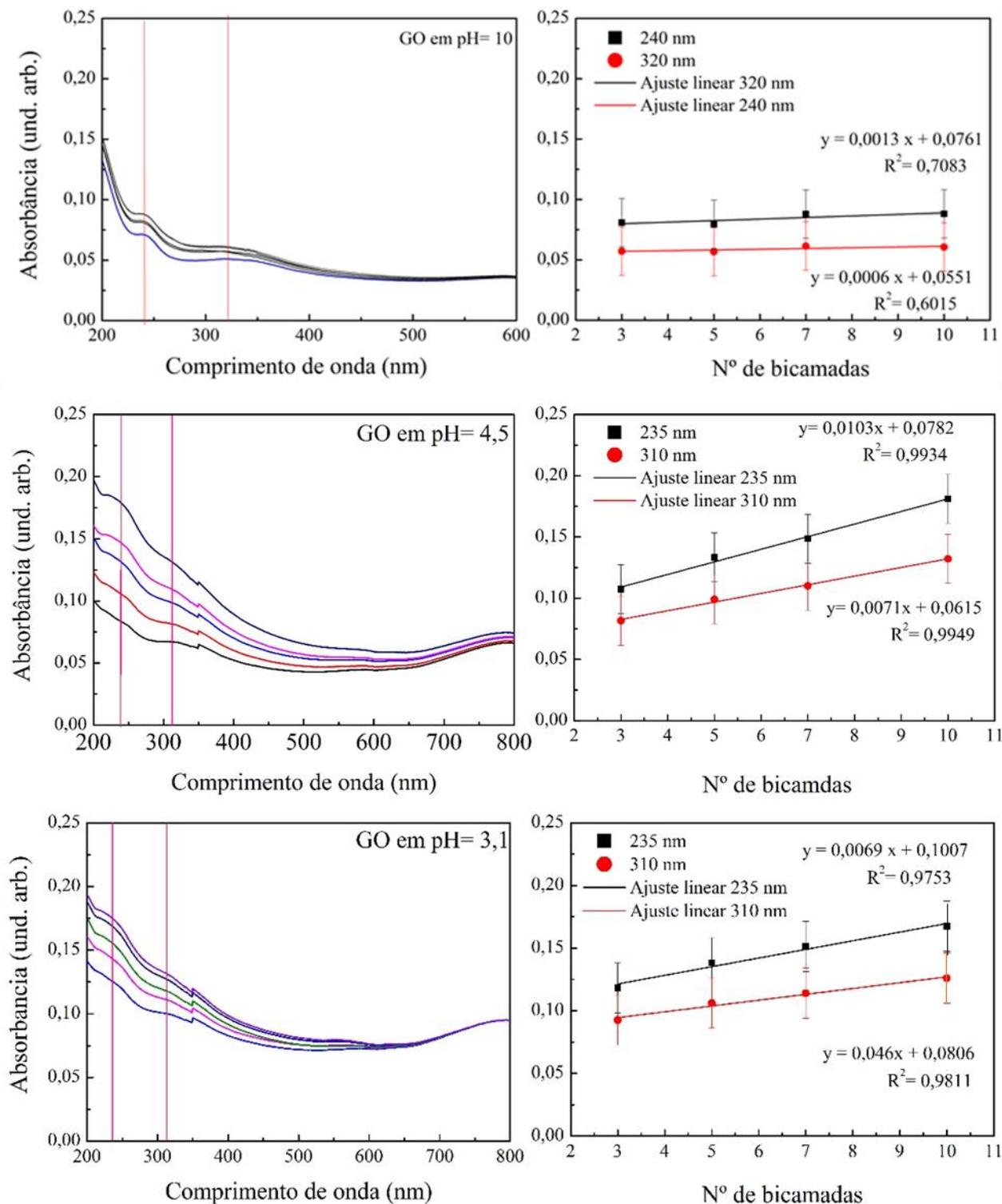
O crescimento dos filmes propostos nesse trabalho foi monitorado por espectroscopia na região do UV-Vis. Entretanto, a técnica LbL utilizada, requer se possível, que alguns parâmetros sejam otimizados, como pH, concentrações das soluções, espécies envolvidas (polieletrólitos), tempo de deposição de cada camada depositada. Controlando tais parâmetros, é possível estruturar um filme ultrafino em escala molecular, com diferentes espessuras e, conseqüentemente, com propriedades diferentes.<sup>81</sup> Neste trabalho, esses parâmetros foram otimizados e serão apresentados no texto que se segue.

Na deposição de filmes automontados, parâmetros como pH e força iônica devem ser controlados. Esses parâmetros podem contribuir para a formação de filmes com espessuras e propriedades diferentes para um mesmo grupo de materiais.<sup>82</sup> Variações do pH podem diminuir

ou aumentar a ionização dos eletrólitos e, conseqüentemente, modificar a intensidade das interações. Essas alterações interferem na espessura e rugosidade do filme com o decorrer das deposições.<sup>83</sup> Com isso, foram produzidos e analisados filmes automontados GO/Tb<sup>3+</sup> em algumas situações de variação de pH dos eletrólitos utilizados.

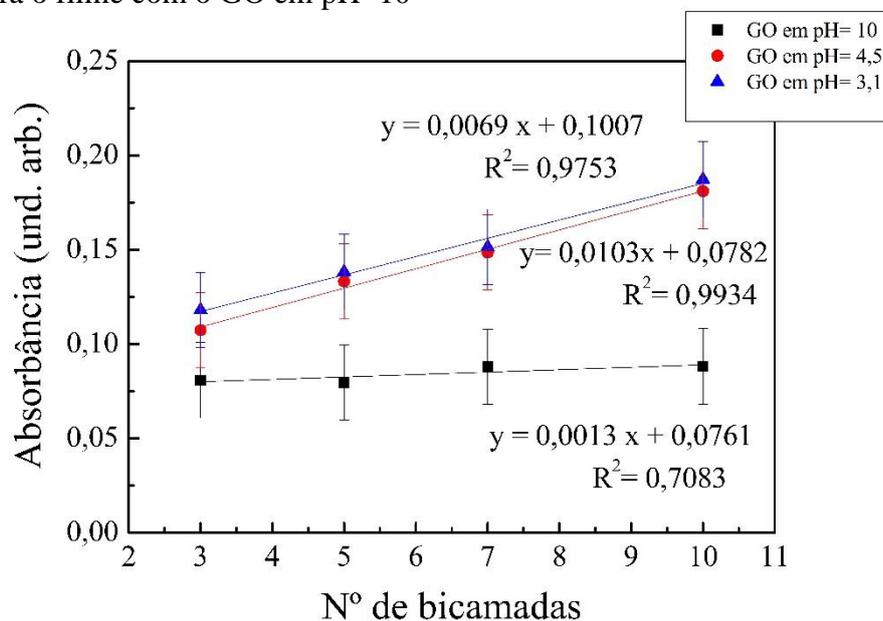
O primeiro parâmetro otimizado foi o pH da suspensão de GO. Primeiramente, foram depositados filmes de 10 bicamadas de GO (0,2 g L<sup>-1</sup>) com nitrato de térbio hidratado (2,5 mmol L<sup>-1</sup>, pH= 6,5) em três lâminas de quartzo, variando-se o pH da suspensão de GO (10, 4,5 e 3,1), visando otimizar a deposição do GO. As análises de espectroscopia na região do UV- Vis foram realizadas dos respectivos filmes, onde é possível estimar a quantidade de materiais adsorvidos em função do número de bicamadas depositadas e, em muitos casos, se observa uma relação linear entre a absorvância e número de bicamadas.<sup>84</sup>

Na figura 12 estão dispostos os gráficos com as curvas de absorções dos filmes em cada caso de variação do pH do GO, e ainda é apresentado as correspondentes evoluções lineares dos valores de absorvância em função do número de bicamadas depositadas.



**Figura 14:** Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO com nitrato de térbio ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6,5$ ) em diferentes pHs do GO e a respectiva evolução linear da absorbância do filme em função do número de bicamadas depositadas.

A Figura 13 ilustra o crescimento da absorbância dos filmes em relação ao número de camadas depositadas monitorados em 235 nm para os filmes com GO em pH= 3 e 4,5 e em 240 nm para o filme com o GO em pH=10



**Figura 15:** Crescimento LbL para os três valores de pHs para o GO (3, 4,5 e 10).

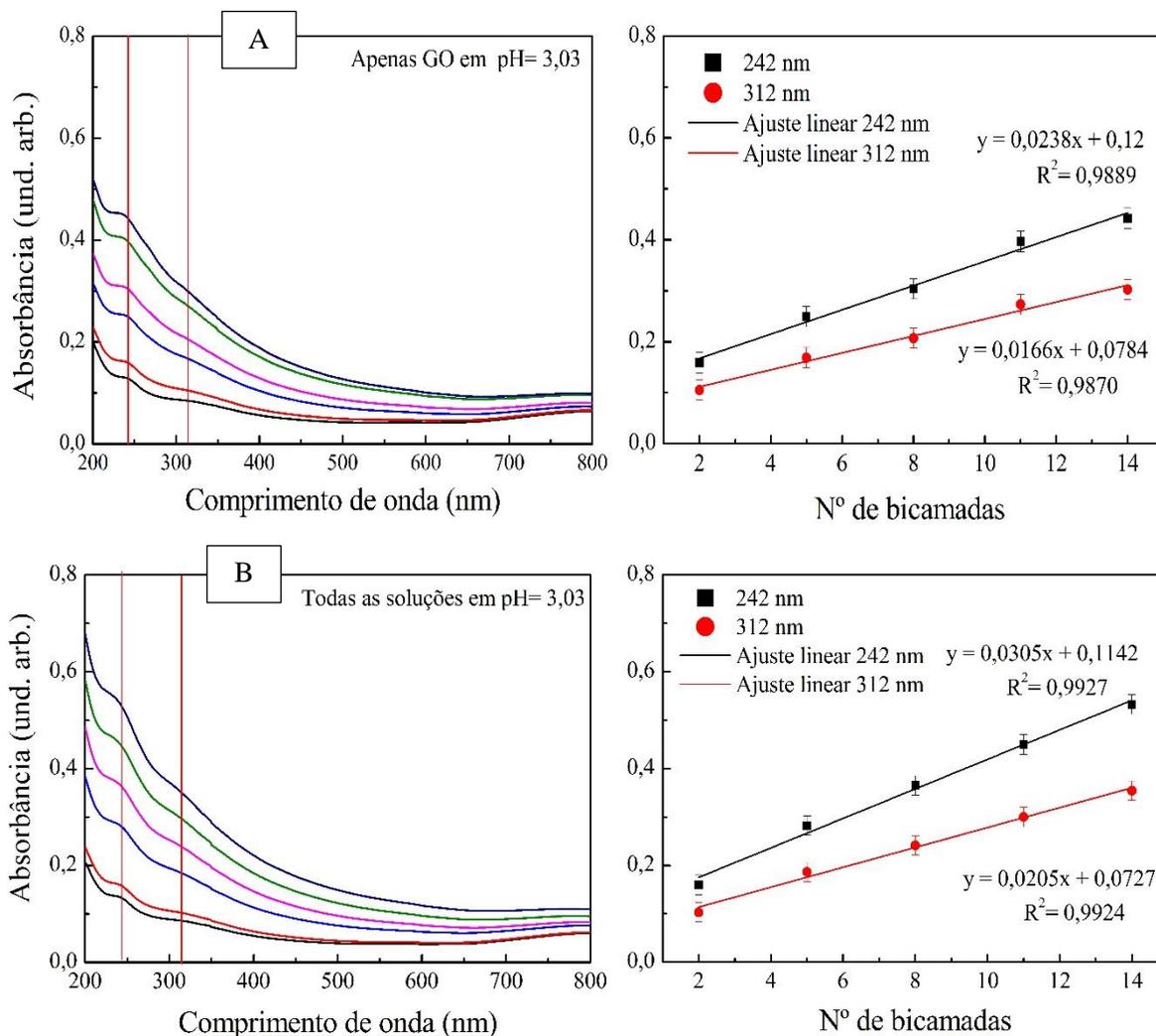
De acordo com a literatura, os polieletrólitos utilizados na automontagem de filmes ultrafinos podem ficar extremamente ou minimamente carregados dependendo do pH do meio em que se encontram.<sup>85</sup> É observado nos gráficos anteriores que houve influência do pH no crescimento dos filmes automontados. Quando o pH do GO está entre 4,5 e 3,1, sua deposição torna-se mais evidente, demonstrado que a variação do pH do GO para o meio ácido, torna a adsorção mais eficaz. Assim, com estes resultados, neste trabalho o pH ácido para a suspensão de GO foi definido como ideal para a deposição dos filmes com o íon Ln.

Encontrado o valor ótimo de pH para o GO ( $\approx 3,1$ ), variações de pH foram realizadas agora para a solução de íon térbio. Foram produzidos e analisados dois filmes automontados GO/Tb<sup>3+</sup> em algumas situações de variação de pH (Tabela 4)

**Tabela 4:** Condições de diferentes pH para a produção de dois filmes GO/Tb.

	pH	
	Filme 1	Filme 2
GO (0,2 g L <sup>-1</sup> )	3,03	3,03
Cloreto de térbio (10 g L <sup>-1</sup> )	6,5	3,03
Solução de lavagem	6,5	3,03

A partir do monitoramento do crescimento dos filmes por espectroscopia UV-Vis, observou-se que a modificação do pH nas três situações influenciou de maneira considerável no crescimento dos filmes (Figura 14).



**Figura 16:** Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO e cloreto de térbio em diferentes pH, e a respectiva evolução linear da absorbância do filme em função do número de bicamadas depositadas. A) GO em pH= 3,03, solução cloreto de térbio e água de lavagem com pH $\approx$ 6,5; B) GO em pH= 3,03, solução cloreto de térbio e solução de lavagem com pH $\approx$ 3,03.

Apesar do GO apresentar maior estabilidade em valores altos de pH, onde há repulsão das folhas de GO impedindo sua agregação,<sup>85</sup> no presente trabalho observa-se que, nos gráficos da Figura 14, as alterações do pH do meio para valores menores contribuíram para melhor adsorção dos eletrólitos (GO e Tb<sup>3+</sup>) e, conseqüentemente, houve um crescimento mais evidente do filme, comprovado pelo aumento da absorbância. O estudo de modificação do pH para a solução do cloreto de térbio em meio básico não foi realizado, uma vez que haveria precipitação

do metal na forma de hidróxido de térbio, o que inviabilizaria a sua utilização na deposição dos filmes automontados.<sup>85</sup> De modo geral, a adsorção de íons metálicos tende a ser dominada pela complexação de íons metálicos aos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO.<sup>86</sup> Sendo assim, uma vez que os íons lantanídeos apresentam grande afinidade por grupos funcionais oxigenados e por possuírem um alto número de coordenação, existe a possibilidade de haver ligação covalente, além das interações eletrostática na formação dos filmes.

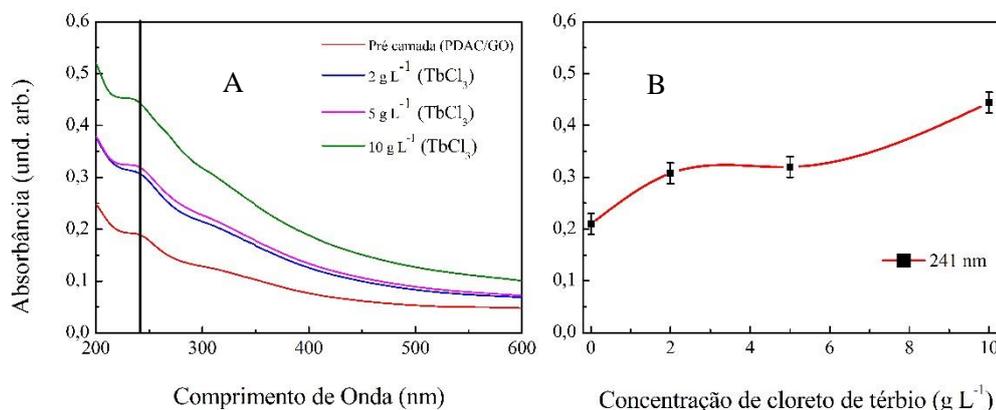
O próximo passo deste estudo foi estabelecer qual sal de lantanídeo seria utilizado na deposição dos filmes. Os sais de Ln utilizados na produção dos filmes foram o nitrato de térbio hidratado e o cloreto de térbio hidratado. O cloreto de térbio foi o sal que apresentou solubilidade em maiores concentrações, ao contrário do nitrato de térbio que apresentou baixa solubilidade com o aumento de sua concentração. Com isso, foi estabelecido o cloreto de térbio como o sal metálico ideal para os posteriores estudos e deposição dos filmes com GO.

Em seguida, foi otimizada a melhor concentração da solução do correspondente cátion ( $Tb^{3+}$ ). Foram construídos três filmes, de 14 bicamadas, também monitorados por espectroscopia na região do UV-Vis, com diferentes concentrações da solução de cloreto de térbio (Tabela 5).

**Tabela 5:** Condições das soluções utilizadas na produção dos filmes de 14 bicamadas, com diferentes concentrações de cloreto de térbio com GO em lâmina de quartzo.

	Concentração	pH
GO	0,2 g L <sup>-1</sup>	3,1
Cloreto de térbio	2, 5 e 10 gL <sup>-1</sup>	6,0
Solução de lavagem	-	6,5

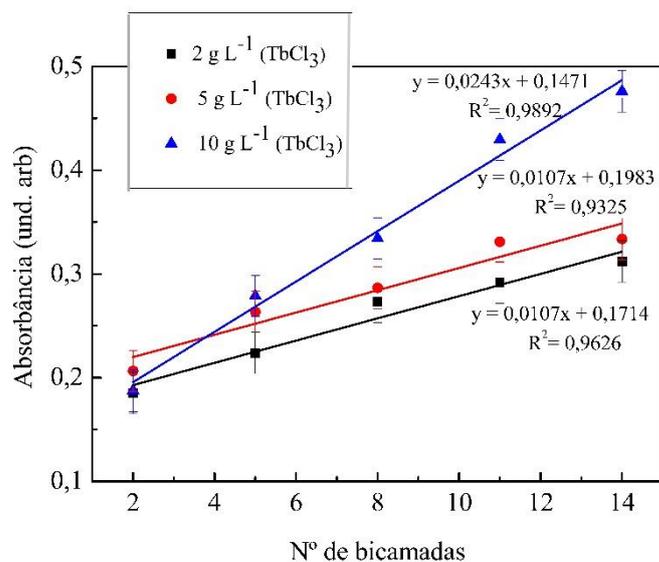
Na Figura 15, o gráfico A apresenta a curva de absorção da pré-camada, constituída apenas por PDAC/GO, e as respectivas curvas de absorções dos filmes produzidos em 14 bicamadas com cloreto de térbio em diferentes concentrações. Já o gráfico B representa o crescimento da absorbância em função do aumento da concentração da solução aquosa de cloreto de térbio acompanhado pela absorção em 241 nm.



**Figura 17:** A) Espectros UV-Vis referente aos filmes de GO e cloreto de térbio com concentrações 2, 5 e 10 g L<sup>-1</sup>; B) Crescimento da absorbância dos filmes (em 241 nm) em função do aumento de concentração do cloreto de térbio.

Observa-se que a solução de maior concentração, ou seja, 10 g L<sup>-1</sup> de cloreto de térbio, contribuiu de maneira mais significativa para o crescimento do filme que as demais concentrações, uma vez que todos os filmes aqui estudados possuíam a mesma quantidade de bicamadas. Observando o gráfico B na Figura 15, nota-se que a absorbância não teve crescimento linear com o aumento da concentração do cloreto de térbio, isso é plausível porque não é possível afirmar que em cada bicamada a mesma quantidade de grupos oxigenados da estrutura do GO estejam disponíveis para a adsorção da mesma quantidade de íons metálicos.

Alguns estudos demonstram que, à medida que se aumenta a concentração de alguma espécie utilizada na automontagem do filme, é esperado que ocorra também um aumento na quantidade de material adsorvido no filme.<sup>68</sup> Tal comportamento pode ser observado no gráfico da Figura 16, que traz as evoluções lineares dos filmes em função do número de bicamadas depositadas em cada caso estudado. O aumento da inclinação da reta observado no filme depositado com a solução de cloreto de térbio 10 g L<sup>-1</sup>, deve-se, provavelmente, a maior densidade de material depositado na superfície do filme. Além disso, a exposição do filme a uma solução com maior concentração de térbio proporciona que o recobrimento do filme seja mais eficiente, bem como contribui diretamente com a formação de uma bicamada mais espessa.

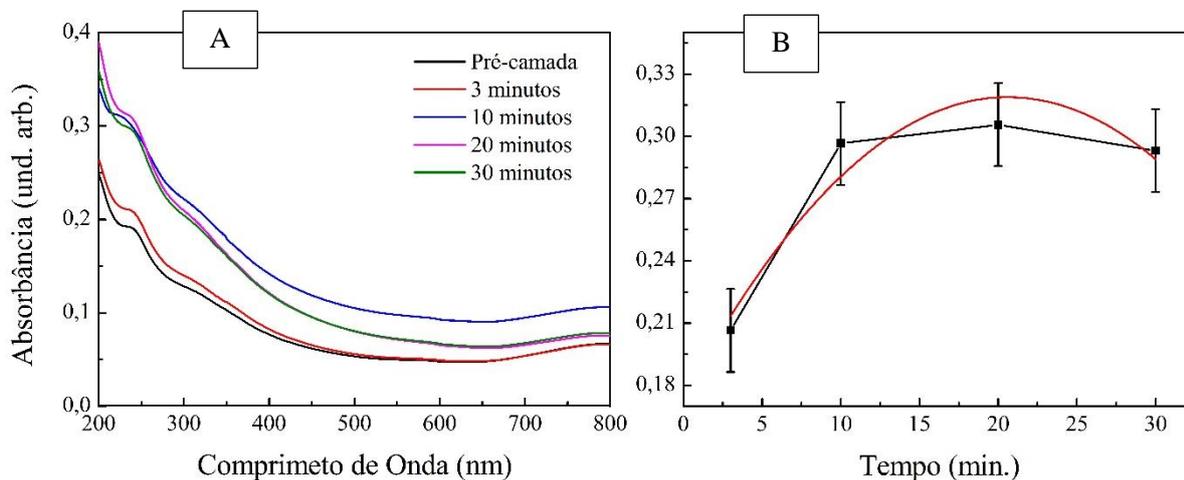


**Figura 18:** Evoluções lineares da absorvância dos filmes com diferentes concentrações das soluções de cloreto de térbio utilizadas na automontagem (em 241 nm) em função do número de bicamadas depositadas.

A análise prévia do tempo ideal de adsorção dos eletrólitos também foi otimizada. O estudo do tempo é importante, uma vez que este fator (tempo) interfere no período de exposição do substrato frente aos eletrólitos, o que conseqüentemente aumentaria ou não a quantidade de espécies adsorvidas. É fundamental também porque define o tempo de fabricação de um filme e de seu respectivo dispositivo de interesse.

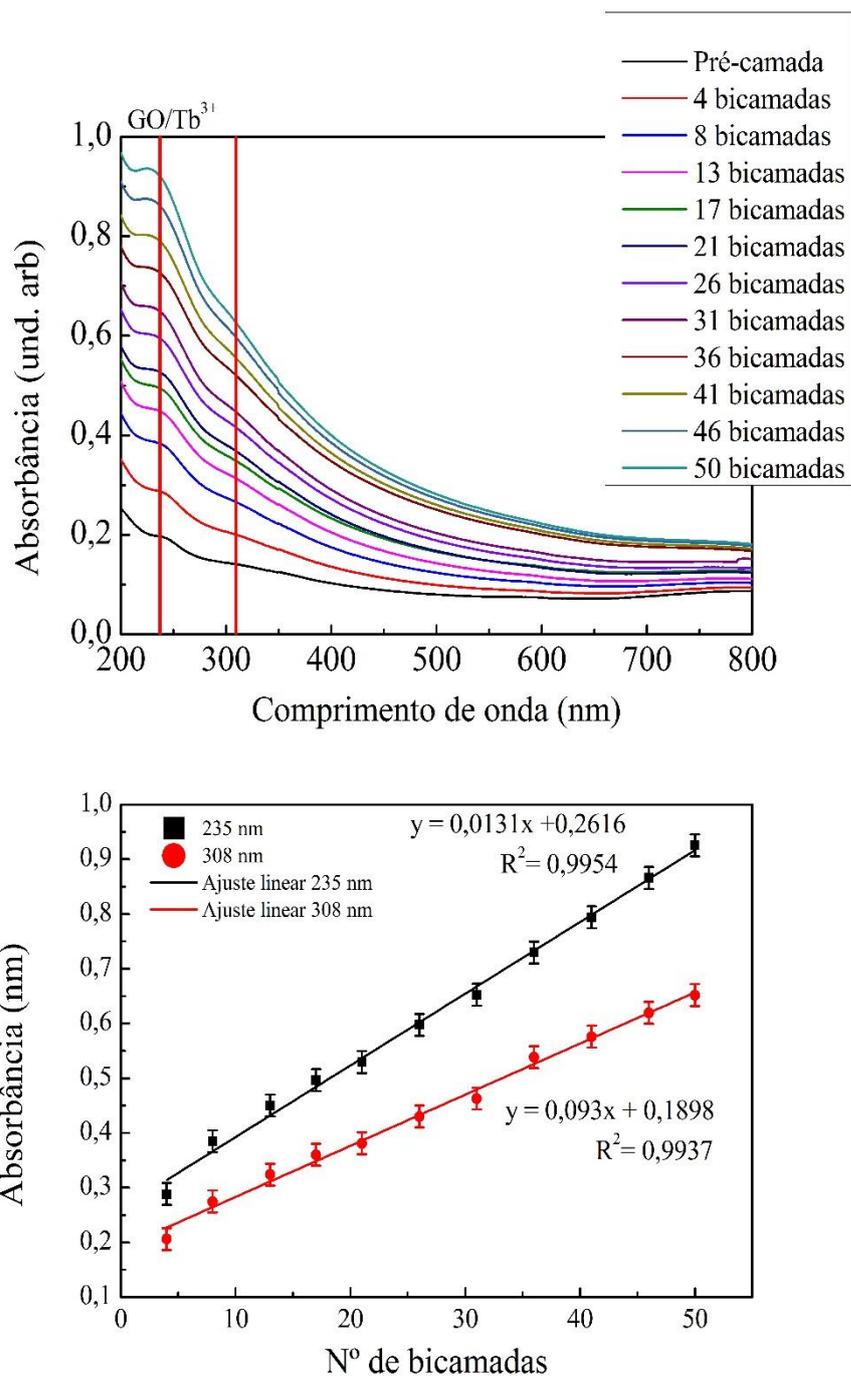
Este parâmetro foi determinado através do monitoramento por espectroscopia UV-Vis do crescimento de quatro filmes (com 5 bicamadas, em lâminas de quartzo) em função do tempo de imersão em uma determinada solução. As condições dos filmes produzidos foram: suspensão de GO em pH= 3,03, solução cloreto de térbio (10 g L<sup>-1</sup>) e solução de lavagem em pH 3,03, com variações de tempo de imersão para a solução de cloreto de térbio (3 minutos, 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos); para a suspensão de GO foi fixado um tempo de 3 minutos e o tempo de lavagem em 20 segundos com o intuito de retirar todo polieletrólito não adsorvido na estrutura do filme. A partir do gráfico A da Figura 17, é possível observar que os tempos de imersão do filme em solução de cloreto de térbio por 10, 20 e 30 minutos, contribuíram de forma, quase que equivalente, no crescimento do filme. Devido ao fato de não haver uma diferença significativa no crescimento do filme nestes tempos (10, 20 e 30 minutos), o tempo de 10 minutos de imersão na solução de lantanídeo foi definido como o tempo ideal para as deposições dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup>. Além disso, ao se observar o comportamento do máximo de absorção (241 nm) em função do tempo de imersão (gráfico B da figura 17) constata-se que o

tempo de 30 minutos ocasionou a diminuição da absorbância em relação aos outros tempos estudados, esse comportamento é típico de adsorção eletrostática, uma vez que se aumenta a exposição do filme a um determinado polieletrólito a adsorção acaba se saturando e ocasionado repulsões eletrostáticas ou até mesmo retirando íons já adsorvidos na estrutura do filme.<sup>64</sup>



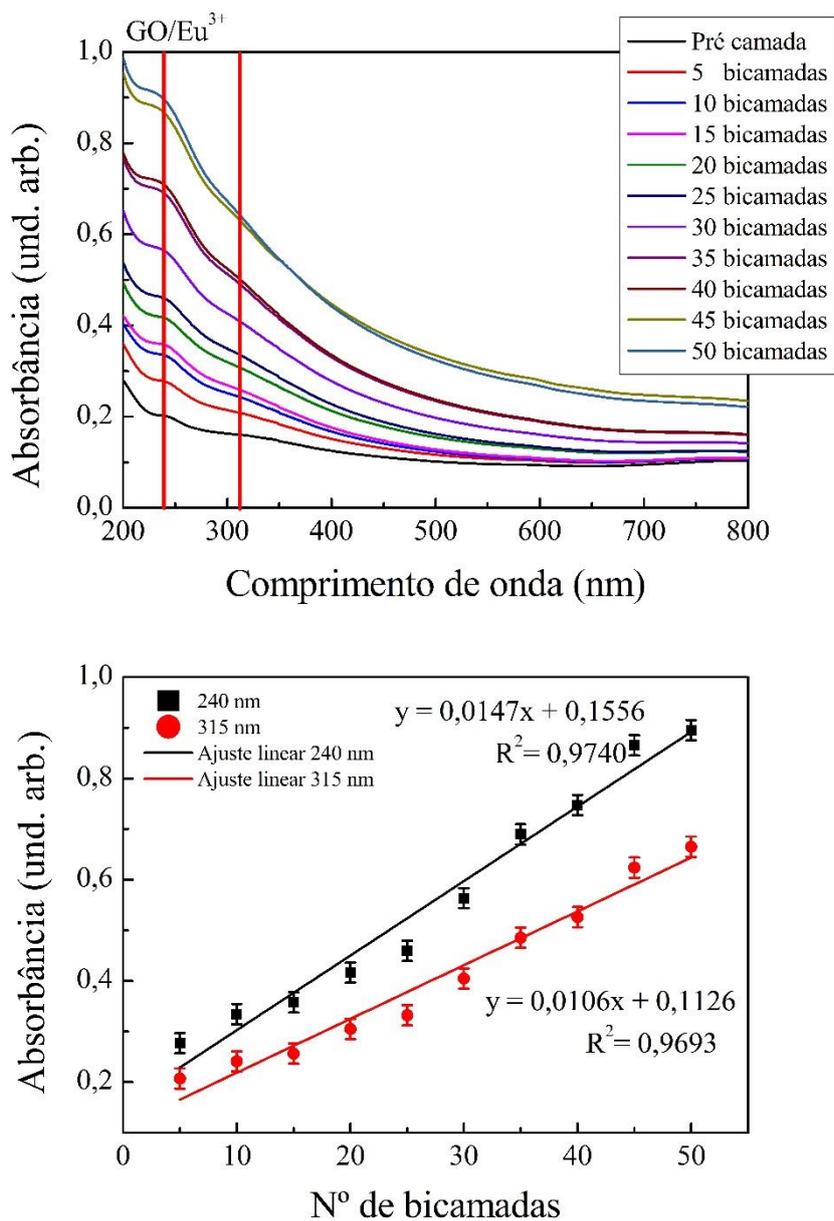
**Figura 19:** A) Espectro de UV-Vis do crescimento dos filmes automontados em diferentes tempos de imersão na solução de cloreto de térbio ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ). B) Comportamento da absorbância (em  $241 \text{ nm}$ ) em função do tempo de imersão na solução de cloreto de térbio ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ).

Diante dos estudos realizados em diferentes condições para construção dos filmes automontados  $\text{GO/Tb}^{3+}$ , as melhores condições definidas foram: concentração da solução de cloreto de térbio igual a  $10 \text{ g L}^{-1}$ , pH das soluções/suspensões envolvidas (GO, cloreto de térbio e solução de lavagem) em pH aproximadamente igual a 3,03 e tempo de 10 minutos de imersão na solução do cloreto de térbio. Diante disso, foram obtidos, neste projeto, filmes automontados com 50 bicamadas de  $\text{GO/Tb}^{3+}$  (Figura 18). Ao monitorar o crescimento do filme LbL por UV-Vis, onde as leituras foram realizadas nas bicamadas 4, 8, 13, 17, 21, 26, 31, 36, 41 e 50 (substrato de quartzo) é notável a evolução da absorbância a cada deposição.



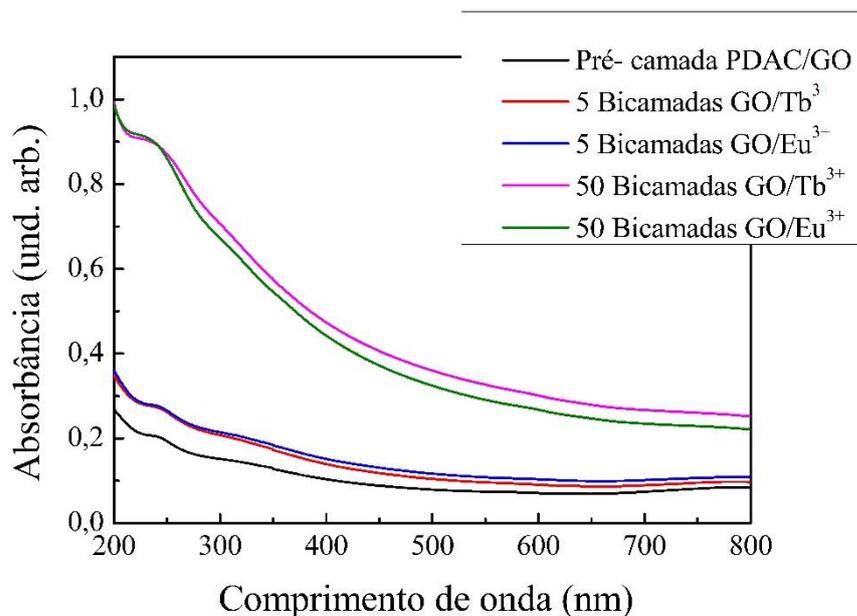
**Figura 20:** Espectros UV-Vis referente ao filme de 50 bicamadas GO/Tb<sup>3+</sup> em substrato de quartzo com as melhores condições otimizadas (cloreto de térbio 10 gL<sup>-1</sup>, pH= 3,10 para todas as soluções) e a respectiva evolução linear do filme (em 235 e 308 nm) em função do número de bicamadas depositadas.

Após a determinação das melhores condições e obtenção do filme GO/Tb<sup>3+</sup>, essas mesmas condições foram aplicadas a deposição de um novo filme com substituição do cloreto de térbio por cloreto de európio. Diante disso, foi obtido, um novo filme automontado com 50 bicamadas de GO/Eu<sup>3+</sup> (Figura 19).



**Figura 21:** Espectros UV-Vis referente ao filme de 50 bicamadas GO/Eu<sup>3+</sup> em substrato de quartzo e a respectiva evolução linear da absorbância do filme (em 240 nm e 315 nm) em função do número de bicamadas depositadas.

Comparando-se os espectros de absorção dos filmes  $\text{GO/Tb}^{3+}$  e  $\text{GO/Eu}^{3+}$  (Figura 19) é observado que, em ambos os casos após a deposição de 5 ou 50 bicamadas tanto o térbio quanto európio contribuem para que haja uma crescente adsorção do GO na superfície do filme. A contribuição quase que equivalente dos dois Ln era esperada, uma vez que pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e apresentam propriedades químicas semelhantes.



**Figura 22:** Comparação das curvas de absorções de 5 e 50 bicamadas depositadas nos filmes automontados  $\text{GO/Tb}^{3+}$  e  $\text{GO/Eu}^{3+}$ .

Os resultados anteriores sugerem que, cada bicamada depositada dos filmes  $\text{GO/Tb}^{3+}$  e  $\text{GO/Eu}^{3+}$  contribuíram com quantidade equivalente de material adsorvido. Em filmes automontados, a absorbância está relacionada com a quantidade de material adsorvido, e também com a espessura do filme, onde a absorbância seguirá um aumento linear, como observado em ambos os casos. Este crescimento linear, trata-se de um típico comportamento de uma adsorção eletrostática.<sup>68</sup> Estes resultados não descartam a possibilidade de ligações covalentes estarem também presentes em cada bicamada depositada, e isso pode ser esclarecido com outras técnicas de caracterização, que serão abordadas no texto que se segue.

## 5.2. Espectroscopia no infravermelho

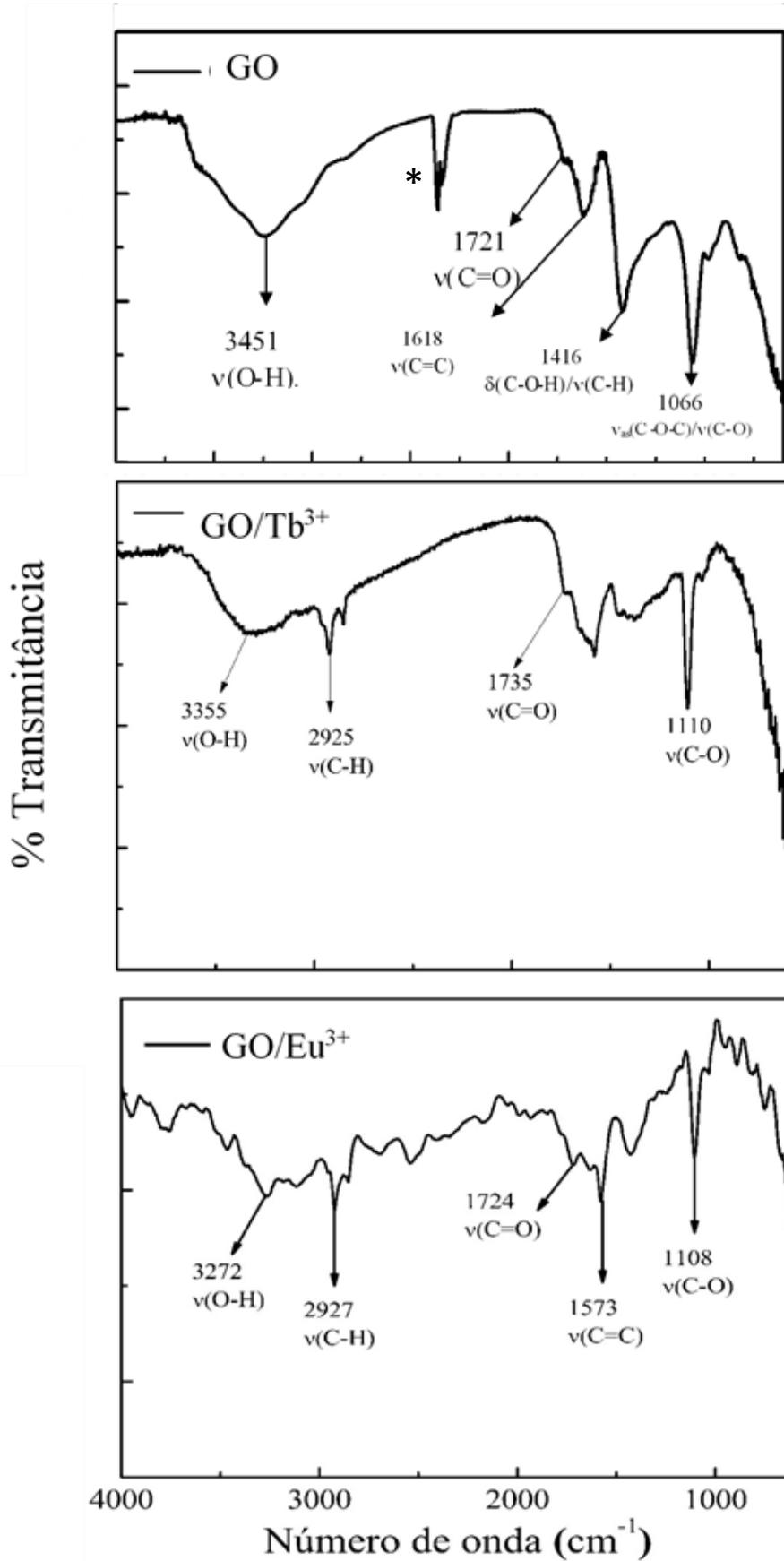
A espectroscopia no infravermelho (IV) explora o fato de que, compostos orgânicos e inorgânicos, absorvem energia em frequências variadas de radiação eletromagnética, que são

características de cada estrutura molecular. As absorções são ressonantes, ou seja, a frequência da radiação absorvida é correspondente a frequência da ligação ou do grupo que vibra. Um importante uso do espectro de infravermelho, é a identificação de grupos específicos presentes nas estruturas dos compostos.<sup>80</sup>

Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho também foi utilizada para caracterização dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> para determinar o tipo de interação entre as camadas dos eletrólitos envolvidos na produção do filme automontado. Foi realizada uma análise de espectroscopia no infravermelho dos filmes automontados de GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> com 20 bicamadas em lâmina de silício, este número de bicamadas foi o suficiente para que os filmes apresentassem resposta na análise de IV. Os espectros obtidos dos respectivos filmes foram comparados com o espectro do GO isolado, depositados em lâminas de silício.

No espectro de IV do GO aparece a banda larga em 3451 cm<sup>-1</sup>, correspondente a bandas  $\nu(\text{O-H})$ . Já a banda em 1721 cm<sup>-1</sup>, corresponde a vibração de estiramento da carboxila  $\nu(\text{C=O})$ , em 1618 cm<sup>-1</sup> trata-se da banda de estiramento correspondente às ligações  $\nu(\text{C=C})$  dos anéis benzênicos, em 1416 cm<sup>-1</sup> estão associados desdobramento  $\delta(\text{C-O-H})$  dos grupos álcoois e banda de estiramento  $\nu(\text{C-H})$  de olefinas, e em 1066 cm<sup>-1</sup> corresponde aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$  dos grupos epóxidos, C-O de álcoois e grupos alcóxidos.

Ao compararmos os espectros do GO com o dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> (Figura 19), algumas mudanças podem ser observadas. Nos espectros de IV, referente ao filme GO/Tb<sup>3+</sup> GO/Eu<sup>3+</sup>, nota-se a presença de uma banda de menor intensidade em 3355 cm<sup>-1</sup> e 3272 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, correspondendo aos estiramentos -OH. Na região de 2925 e 2927 cm<sup>-1</sup>, encontram-se as bandas referentes aos grupos C-H alifáticos. Observa-se também um pequeno deslocamento da banda do grupo carboxila para maior número onda em 1735 cm<sup>-1</sup> no GO/Tb<sup>3+</sup> e 1724 cm<sup>-1</sup> no filme GO/Eu<sup>3+</sup>. O desaparecimento da banda de 1416 cm<sup>-1</sup> nos espectros de IV dos filmes, que está presente no GO livre ( $\delta \text{COH}$ ), trata-se de um forte indício que o metal coordenou-se ao grupo C-OH desprotonando a hidroxila correspondente (Ln-OR). Tal suposição é reforçada ao observar a diminuição da banda correspondente ao estiramento -OH nos espectros dos filmes. Ainda nos espectros dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> GO/Eu<sup>3+</sup> é possível observar uma banda em 1110 cm<sup>-1</sup> e 1108 cm<sup>-1</sup>, correspondente aos deslocamentos para maiores frequências dos estiramentos do grupo  $\nu(\text{C-O})$  de álcoois e grupos alcóxidos, sendo esta uma evidência de coordenação do metal neste grupo. Estudos demonstram, por exemplo, que a presença de ligações Ln-O em alcóxidos, gera uma mudança de estiramento C-O para maiores números de onda<sup>86</sup> o que é observado nos dois espectros dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>.



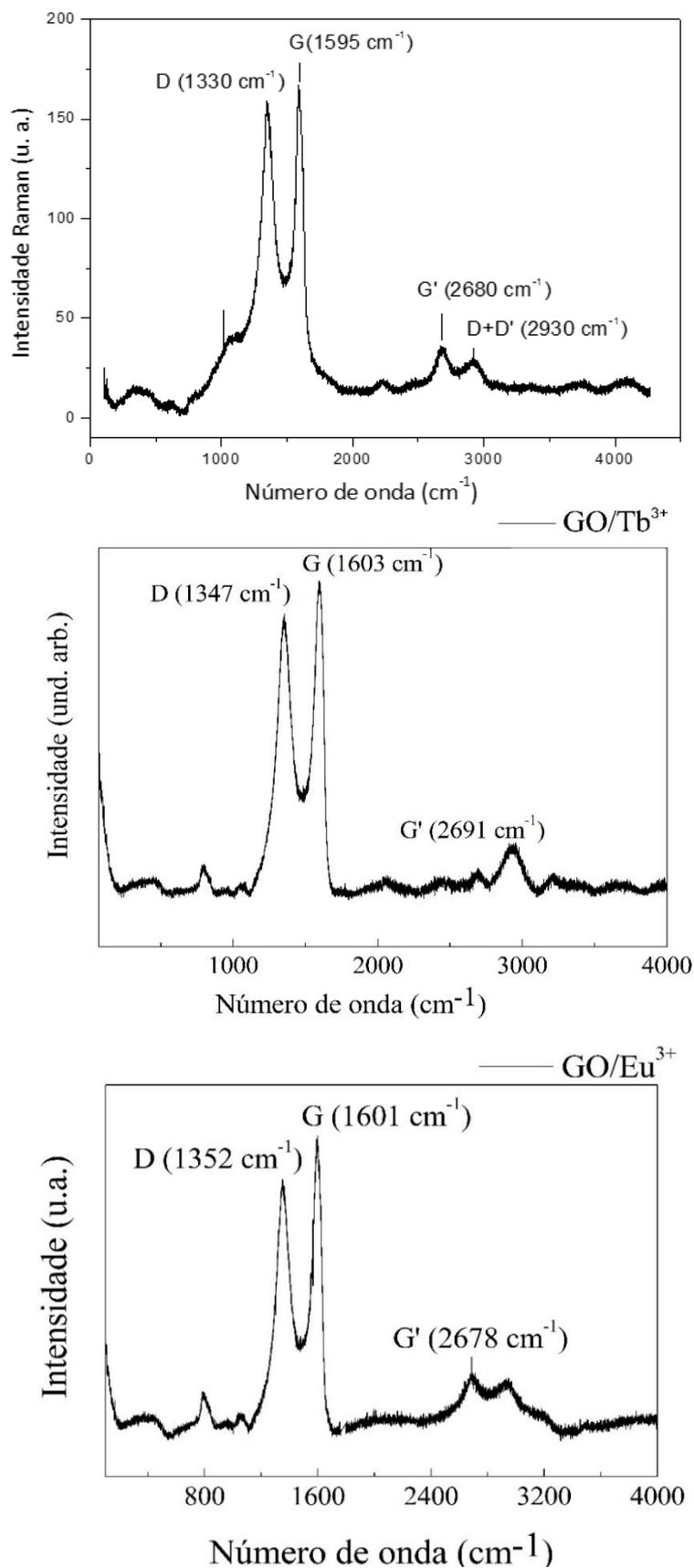
**Figura 23:** Espectros de infravermelho do GO e dos filmes  $\text{GO/Tb}^{3+}$   $\text{GO/Eu}^{3+}$  de 20 bicamadas. \*Banda correspondente ao  $\text{CO}_2$ .

Dentro da automontagem de filmes ultrafinos, as forças predominantes de interação entre os eletrólitos são as eletrostáticas. A partir das informações obtidas dos infravermelhos dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> há fortes indícios de coordenação dos íons metálicos a estrutura do GO. A fim de obter maiores informações sobre tais interações, as estruturas dos filmes (GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) foram investigadas também por espectroscopia Raman, que é uma técnica muito sensível à presença de nanocarbonos, como o GO. Os resultados destas análises serão apresentados no próximo tópico.

### 5.3. Espectroscopia no Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para a caracterização de compostos de GO. Apesar de simples, por apresentar poucas bandas, o espectro Raman do GO fornece importantes informações.<sup>83</sup> Tais informações, são úteis para a caracterização estrutural e eletrônica de materiais baseados em GO, como filmes ultrafinos. O espectro Raman do GO é característico por apresentar uma banda de defeitos conhecida como banda D, uma banda G correspondente às vibrações de átomos de carbono sp<sup>2</sup>, que corresponde ao espalhamento de primeira ordem de modos com simetria E<sub>eg</sub> e a banda 2D (também conhecida como banda G'), que se refere ao espalhamento de segunda ordem dos modos com simetria E<sub>2g</sub>.<sup>87</sup>

Na Figura 22 está representado o Raman do GO com suas principais bandas de espalhamento. A banda G que é atribuída ao estiramento da ligação C=C está em 1595 cm<sup>-1</sup> no espectro. A segunda banda está em 2680 cm<sup>-1</sup> nomeada banda G', as duas bandas são responsáveis pela impressão digital de materiais, como o GO no Raman.<sup>87</sup> Os filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> foram submetidos a uma análise de espectroscopia Raman para a caracterização desses materiais. Os respectivos espectros Raman (GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) também estão ilustrados na Figura 22.



**Figura 24:** Espectro Raman do GO com suas principais bandas de espelhamento e os espectros Raman dos filmes automontados GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>.

Na Tabela 6, temos um resumo das bandas presentes nos filmes e no GO isolado.

**Tabela 6:** Bandas características nos espectros Raman referentes ao GO e aos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>.

<b>BANDAS CARACTERÍSTICAS</b>				
<b>MATERIAL</b>	<b>D (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Δ (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>G (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>G'(cm<sup>-1</sup>)</b>
GO	1330	-	1595	2680
GO/Tb <sup>3+</sup>	1347	17	1603	2691
GO/Eu <sup>3+</sup>	1352	22	1601	2678

Como pode ser observado pela tabela 6, os espectros de Raman dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> apresentam deslocamentos significativos nas bandas D e G quando comparadas as mesmas bandas no espectro Raman do GO. Estas mudanças, indicam que a estrutura do GO está quimicamente alterada após o processo de deposição dos filmes, ou seja, é um forte indício de coordenação dos íons metálicos. Alguns dados apresentados na literatura, demonstram que a complexação de íons Ln aos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO, geram desvios para maiores números de onda,<sup>46</sup> o que corrobora com os espectros dos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>. Os deslocamentos observados na literatura são menores, em comparação aos deslocamentos encontrados para os filmes obtidos neste trabalho, e isso evidencia mais uma vez que os filmes obtidos possuem íons Ln na esfera de coordenação do GO.

#### **5.4. Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS)**

O principal objetivo da técnica de ICP-MS é a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) sequencial rápida, ligada à alta sensibilidade. Esta técnica utiliza um plasma de argônio como fonte de alta energia, e como detector, um espectrômetro de massa de alta ou baixa resolução. Dentre os elementos da tabela periódica, apenas 10% não podem ser determinados por tal técnica, os outros 90% podem ser determinados, com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 µg L<sup>-1</sup>.<sup>88</sup>

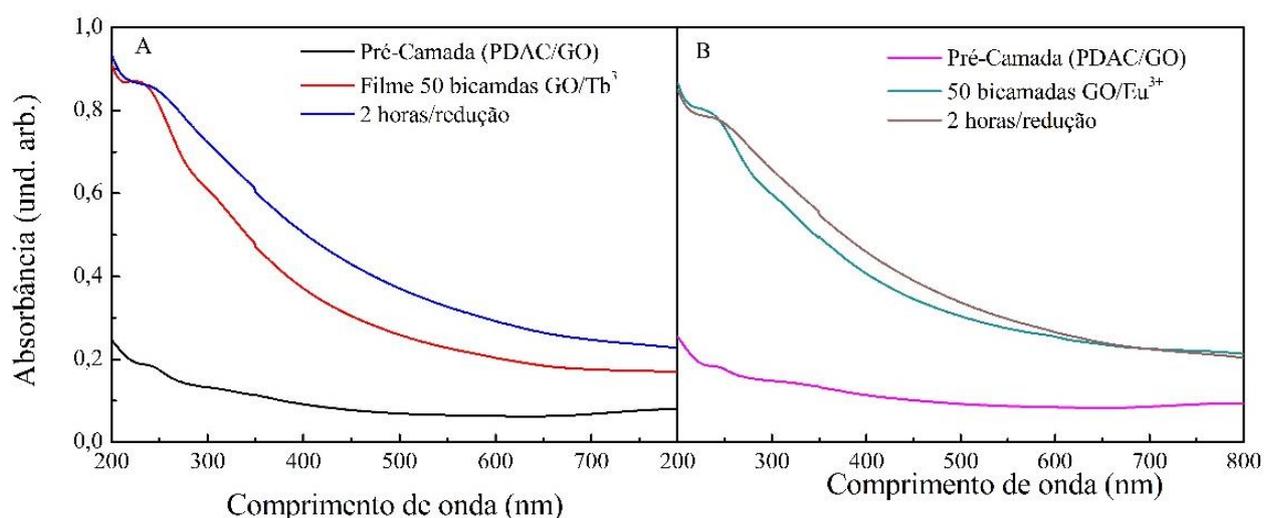
Sendo assim, os filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> de 50 bicamadas foram submetidos a análise preliminar de espectroscopia de massa ICP-MS. No filme GO/Tb<sup>3+</sup> foram encontrados 0,41 µg/cm<sup>2</sup> de íons térbio e no GO/Eu<sup>3+</sup> 1,30 µg/cm<sup>2</sup> de íons európio. Estes resultados representam uma análise qualitativa, uma vez que não pudemos relacionar com a quantidade de GO também depositado no filme. Entretanto, tais dados são importantes, uma vez que comprovam a presença dos íons Ln<sup>3+</sup> na estrutura dos filmes ultrafinos.

## 5.5. Redução química do filme

Estudos envolvendo RGO são bastante discutidos na literatura, sendo possível, por exemplo, a deposição de filmes ultrafinos utilizando-se uma solução coloidal de RGO. Entretanto, tal solução apresenta baixa estabilidade e tende a formar um aglomerado, e isso ocorre devido à falta de grupos oxigenados na estrutura do RGO. Os grupos funcionais presentes na estrutura do GO e RGO, são os responsáveis por proporcionar maior estabilidade destes compostos em soluções.<sup>12</sup> A partir desta problemática, a investigação da possibilidade de reduzir o GO já depositado como um filme ultrafino (preparado por uma solução de GO que apresenta grande estabilidade), torna-se bastante válida.

O interesse por redução química do GO ocorre pela possibilidade de ajuste de algumas propriedades que podem ser melhoradas após este processo, como condutividade elétrica e óptica.<sup>89</sup> Na literatura são descritas algumas metodologias de redução de GO, que podem ser fotoquímicas, onde se faz uso de radiação ultravioleta, ou química utilizando-se um forte agente redutor, como a hidrazina. A redução do GO é acompanhada por mudanças na faixa de absorção do GO e geralmente podem ser observadas a olho nu, uma vez que a cor do GO muda de castanho para preto em sua forma reduzida (RGO).<sup>90,91</sup> Diante disso, os filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> foram submetidos a alguns tratamentos de redução, através da incidência de luz UV e por redução química através do uso de uma solução aquosa (v/v 1:3) de hidrazina. A avaliação dos possíveis efeitos causados por estes processos de redução foi realizada por espectroscopias UV-Vis e Raman.

No primeiro momento os filmes (GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) foram expostos por duas horas à irradiação de luz UV (254 nm). Em seguida, os filmes foram submetidos a análise de espectroscopia na região do UV-Vis. Na Figura 23, está ilustrado os espectros de absorção UV-Vis dos filmes antes e após o tratamento pela luz UV.

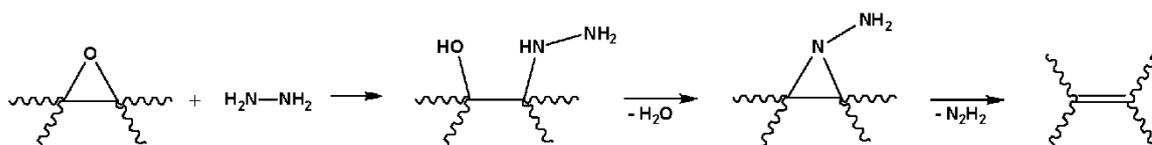


**Figura 25:** A) Espectros de UV-Vis da pré-camada PDAC/GO e do filme de 50 bicamadas GO/Tb<sup>3+</sup> antes e depois da tentativa de redução por luz UV (254 nm). B) Espectros de UV-Vis da pré-camada PDAC/GO e do filme de 50 bicamadas GO/Eu<sup>3+</sup> antes e depois da tentativa de redução por luz UV (254 nm).

É possível observar nos espectros anteriores que, tanto o filme GO/Tb<sup>3+</sup> quanto o filme GO/Eu<sup>3+</sup> não apresentaram mudanças significativas no perfil de suas curvas de absorção após a radiação da luz UV, quando comparadas às curvas sem o tratamento fotoquímico. Esses resultados nos direcionam a acreditar que além das interações eletrostáticas existentes na deposição dos filmes, os correspondentes íons metálicos se coordenaram aos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO, que por se tratar de relativamente fortes ligações químicas, dificultam o processo de redução do filme.

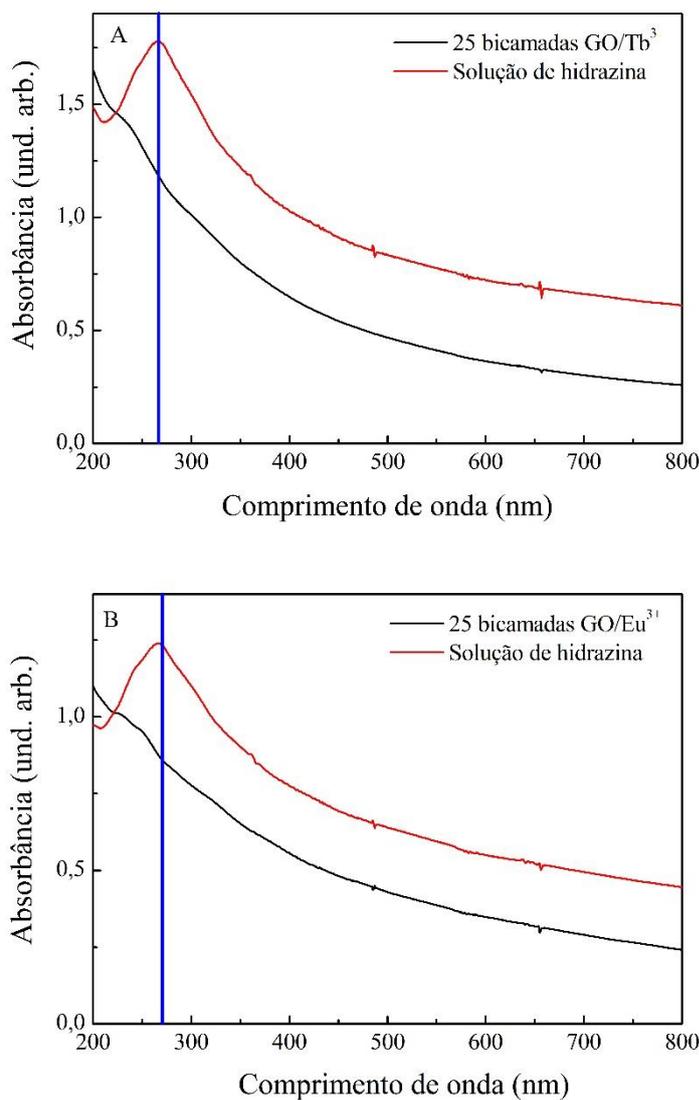
A redução química dispensa o uso de equipamentos especiais, este processo pode ser realizado através de aquecimento brando (60 °C) e utilizando-se reagentes como hidrazina. A hidrazina por sua vez é um agente redutor comumente utilizado na redução de GO a RGO, onde a estrutura sp<sup>2</sup> é restaurada e também é seletiva para a redução de grupos oxigenados presentes no GO.<sup>32</sup>

A utilização da hidrazina para o processo de redução do GO foi proposta por Stankovich e colaboradores<sup>92</sup> e pode ser representada pelo mecanismo abaixo (Figura 24):



**Figura 26:** Proposta do mecanismo de redução química por hidrazina por Stankovich e colaboradores. adaptada.<sup>92</sup>

Diante disso, novos filmes de  $\text{GO}/\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{GO}/\text{Eu}^{3+}$  com 25 bicamadas foram submetidos a um tratamento de redução por uma solução aquosa de hidrazina (v/v 1:3). A Figura 25 apresenta o espectro de UV-Vis antes e depois dos tratamentos dos filmes com a solução de hidrazina.



**Figura 27:** Espectros de UV-Vis dos filmes  $\text{GO}/\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{GO}/\text{Eu}^{3+}$ , após os ensaios de redução por solução aquosa de hidrazina (1:3).

De acordo com a literatura, quando submetido a uma redução, os picos característicos em 230 nm tem um deslocamento batocrômico para 260 nm, indicando que a estrutura do grafeno foi parcialmente reestruturada.<sup>43</sup> Como pode ser observado pelos espectros da

Figura 25, após o tratamento com a solução de hidrazina nos dois casos, os picos aparecem mais intensos e deslocados para maiores comprimentos de onda, no gráfico A da Figura a banda passa de 233 nm para 269 nm e no gráfico B de 247 nm para 268 nm, sendo esses deslocamentos um indicativo que houve redução.

Além do monitoramento por UV-Vis dos experimentos de reduções dos filmes por luz UV e por solução de hidrazina, um estudo por espectroscopia Raman em cada caso foi realizado.

Na Tabela 7 temos um resumo das razões ( $I_D/I_G$ ) presentes no GO isolado e nos respectivos filmes antes e após os ensaios de reduções.

**Tabela 7:** Bandas características nos espectros Raman referentes ao GO e aos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> e suas respectivas razões dos picos D e G.

<b>BANDAS CARACTERÍSTICAS</b>				
<b>MATERIAL</b>	<b>D (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Δ(cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>G (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>
GO	1330	-	1595	0,93
GO/Tb <sup>3+</sup>	1347	17	1594	0,99
GO/Eu <sup>3+</sup>	1352	22	1601	0,86
GO/Tb <sup>3+</sup> / após luz UV	1355	15	1595	0,91
GO/Eu <sup>3+</sup> / após luz UV	1356	26	1599	0,84
GO/Tb <sup>3+</sup> / após hidrazina	1355	25	1600	1,03
GO/Eu <sup>3+</sup> / após hidrazina	1348	18	1596	0,98

De acordo com a literatura a razão entre os picos D e G indicam de forma indireta um certo grau de oxigenação do GO.<sup>85</sup> O aumento dessa razão trata-se de um indicativo de redução do GO a RGO. Perante a estes resultados, nota-se que a redução fotoquímica nos dois filmes (GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) foi praticamente nula, isso porque, quando se compara com a razão dos picos D e G do GO isolado as diferenças de valores não são significantes. Por outro lado, após o tratamento dos filmes com solução de hidrazina, a razão  $I_D/I_G$  aumenta, indicando que a redução foi efetiva.<sup>92</sup> Com isso, os estudos por espectroscopia Raman, confirmam os resultados obtidos pelos espectros de UV-Vis, confirmando as reduções dos filmes a RGO.

## 5.6 Aplicações como sensores

### 5.6.1. Sensores luminescentes

Os filmes ultrafinos GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> desenvolvidos, foram submetidos a alguns estudos luminescentes, contudo a luminescência característica dos íons de térbio e európio não foi observada. Este fato pode ser justificado pelo chamado, fenômeno de supressão de luminescência, conhecido também como *quenching*.<sup>93,94</sup>

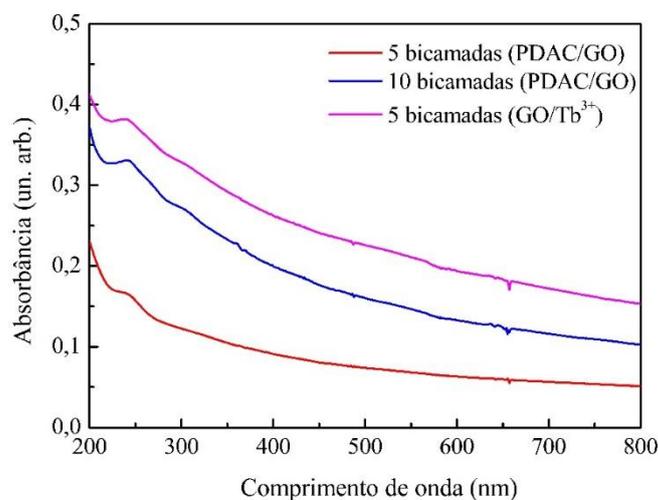
São encontrados na literatura alguns estudos de moléculas orgânicas que, quando incorporadas na estrutura do grafeno, têm sua fluorescência “desativada”.<sup>47</sup> Além de moléculas orgânicas, outros estudos demonstram que o grafeno, GO e RGO são capazes de suprimir fluorescência de complexos luminescentes e de polímeros adsorvidos em suas superfícies.<sup>94</sup>

### 5.6.2. Sensores eletroquímicos

Os filmes desenvolvidos com os íons térbio e európio com GO (GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) foram aplicados como sensores eletroquímicos para determinação de DA por meio da técnica de voltametria cíclica –VC.

A VC é uma técnica baseada na varredura do potencial de um eletrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. O potencial de tal eletrodo é medido relativo a um eletrodo de referência, que pode ser do tipo calomelano saturado, de hidrogênio, prata/cloreto de prata, entre outros. O potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é considerado um sinal de excitação e a corrente resultante pode ser obtida como um sinal de resposta.<sup>95</sup>

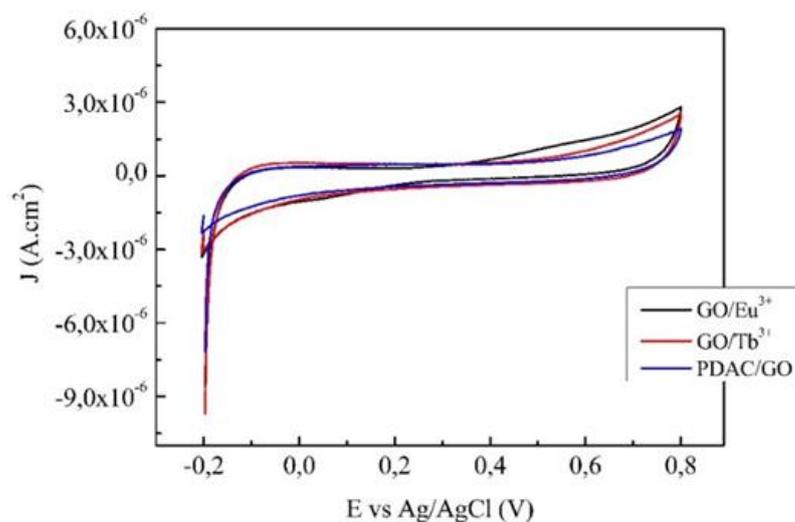
Assim sendo, foi produzido um filme de PADAC-GO depositado em lâmina de ITO, que é bastante estudado como sensor eletroquímico,<sup>96,97</sup> com a finalidade de comparação da sensibilidade desse filme como sensor quando comparado com o filme de GO com os íons Ln, neste caso, o GO/Tb<sup>3+</sup> (Figura 26). Dessa maneira, foram realizados estudos do crescimento da absorbância do filme PADAC-GO, monitorado por UV-vis (235 nm) e comparado ao crescimento da absorbância do filme GO/Tb<sup>3+</sup> e, garantindo assim, a mesma ou aproximada, adsorção de GO em ambos os filmes.



**Figura 28:** Espectros de UV-Vis referente aos filmes PDAC/GO em 5 e 10 bicamadas depositadas e GO/Tb<sup>3+</sup> com 5 bicamadas depositadas.

A partir dos espectros de UV-Vis da Figura 26, foi definido que os números de bicamadas ideais para a deposição nos eletrodos de ITO foram: 10 bicamadas de PDAC/GO e de 5 bicamadas de GO/Tb<sup>3+</sup> e 5 bicamadas GO/Eu<sup>3+</sup>. Os eletrodos de ITO que foram modificados com os filmes automontados PDAC-GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>, foram testados como sensores eletroquímicos para dopamina (DA), por meio da técnica de voltametria cíclica.

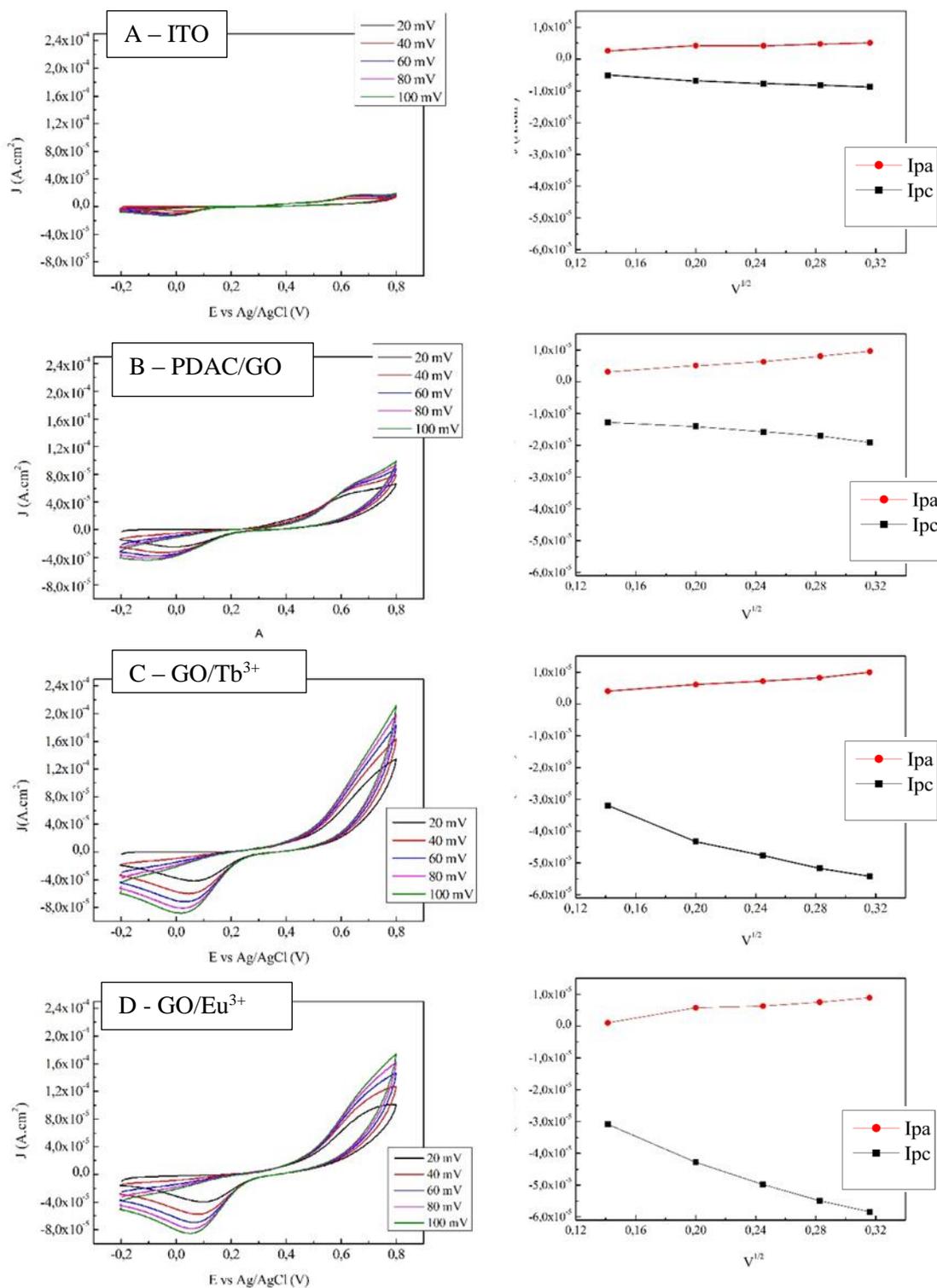
Os comportamentos eletroquímicos dos filmes PDAC-GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> depositados sobre substrato de ITO foram investigados por VC em KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> puro e com DA (1 mmol.L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Na Figura 27 são apresentados os voltamogramas para os três filmes em KCl (0,10 mol L<sup>-1</sup>) puro. No eletrólito KCl, os três filmes não mostram qualquer processo eletroquímico no intervalo de 0,2 V a + 0,80 V. Com isso, o KCl apresenta-se como um eletrólito apropriado para o estudo desejado, uma vez que não apresenta sinais no intervalo eletroquímico característico da amostra desejada.



**Figura 29:** Voltamogramas obtidos em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 100 mV.s<sup>-1</sup>, com os filmes PDAC-GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>.

Foi realizado um estudo da velocidade de varredura com a finalidade de avaliar o nível de reversibilidade e o tipo do transporte do material eletroativo para a superfície dos eletrodos. A velocidade foi variada no intervalo de 20 a 100 mV s<sup>-1</sup>. Na Figura 28 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ITO puro, PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>, em solução de dopamina 1 mmol L<sup>-1</sup> em meio neutro (KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e as respectivas curvas de densidade de corrente - (J) (anódico (I<sub>pa</sub>) e catódico (I<sub>pc</sub>)) em função da velocidade de varredura.

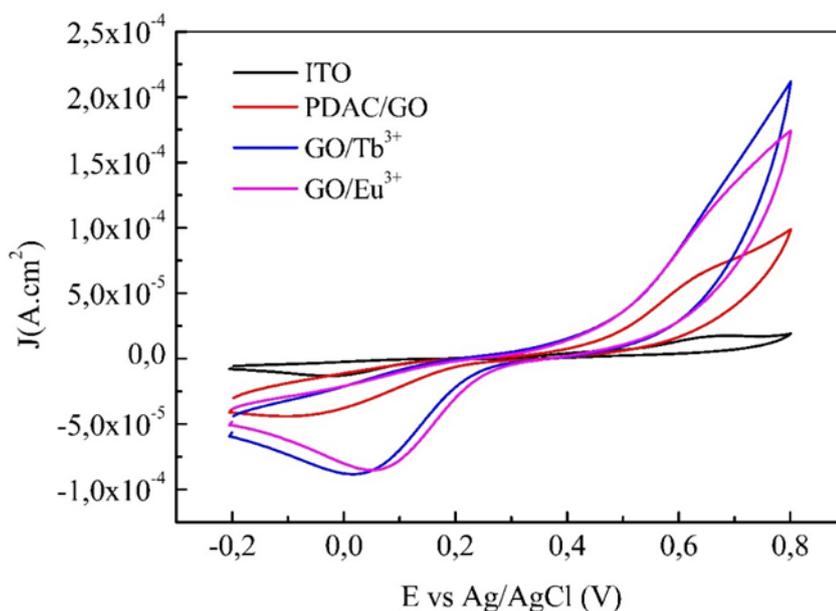
O comportamento do processo redox da DA é um processo que apresenta dois picos, um em aproximadamente 0,52 V referente à sua oxidação e outro em 0,2 V referente à redução. O produto gerado na oxidação da DA é conhecido como dopaminoquinona.<sup>98</sup> Como pode ser observado nos voltamogramas da Figura 28, todos os eletrodos são capazes de conduzir uma reação redox, uma vez que são observados os picos de oxidação e redução em cada caso.



**Figura 30:** Voltamogramas e curvas de J (anódico e catódico) versus  $V^{1/2}$  obtidas em solução de 1 mmol de DA em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com o A) ITO e os respectivos filmes, B) PDAC/GO, C) GO/Tb<sup>3+</sup> e D) GO/Eu<sup>3+</sup>.

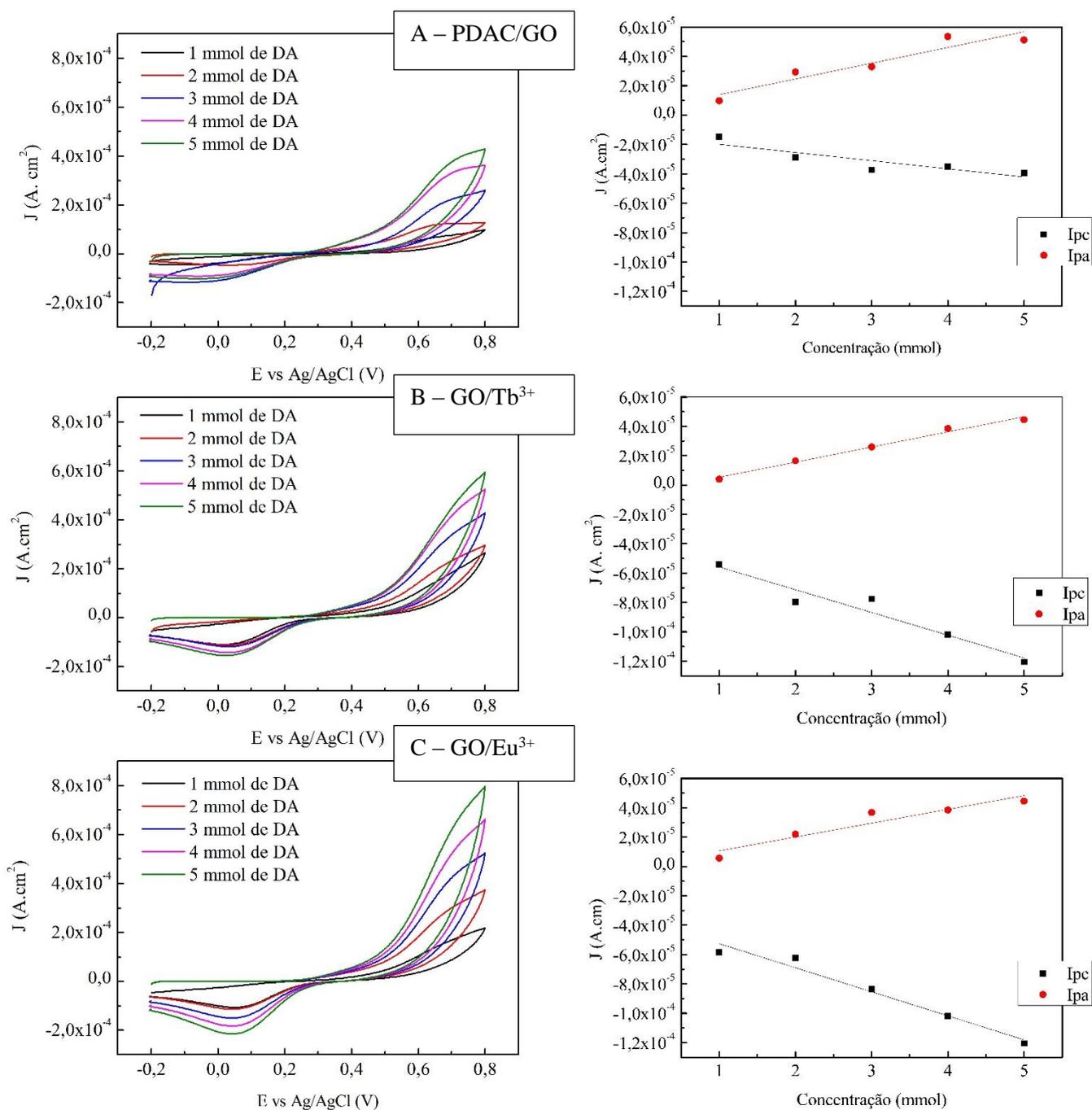
No intervalo de velocidade estudado, verificou-se que existe separação dos potenciais dos picos catódicos e anódicos à medida que há o aumento da velocidade de varredura, sendo este um indicativo de quase reversibilidade da reação de oxidação da dopamina.<sup>98</sup> Pelo critério da variação do potencial de pico ( $\Delta E_p$ ) das velocidades aplicadas, não foi possível determinar tal parâmetro eletroquímico visto que, os picos de anódicos não são bem definidos, o que dificultou a avaliação deste pico. Com exceção do eletrodo de ITO, no qual não foi observada resposta eletroquímica apreciável, todos os outros (PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>), apresentaram respostas voltamétricas bem mais definidas e com maior intensidade de corrente dos picos anódicos (apesar de pouco definido) e catódicos com o aumento da velocidade de varredura, indicando assim um processo controlado por difusão.

A Figura 29 mostra a comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro e eletrodos modificados com os filmes PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>, onde é observado que, os eletrodos com os filmes de GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> apresentam maior sensibilidade frente aos outros eletrodos na detecção de dopamina.



**Figura 31:** Comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro, ITO modificado com os filmes PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> em solução de DA 1 mmol.L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após a verificação da resposta dos eletrodos frente a DA com a variação de velocidades de varredura, curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA foram realizadas, variando de 1 mmol L<sup>-1</sup> a 5 mmol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 100 mVs<sup>-1</sup> na faixa de potencial -0,2 a 0,8 V. Na Figura 30 estão dispostos os voltamogramas referente aos eletrodos (PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>) e suas respectivas curvas de J.



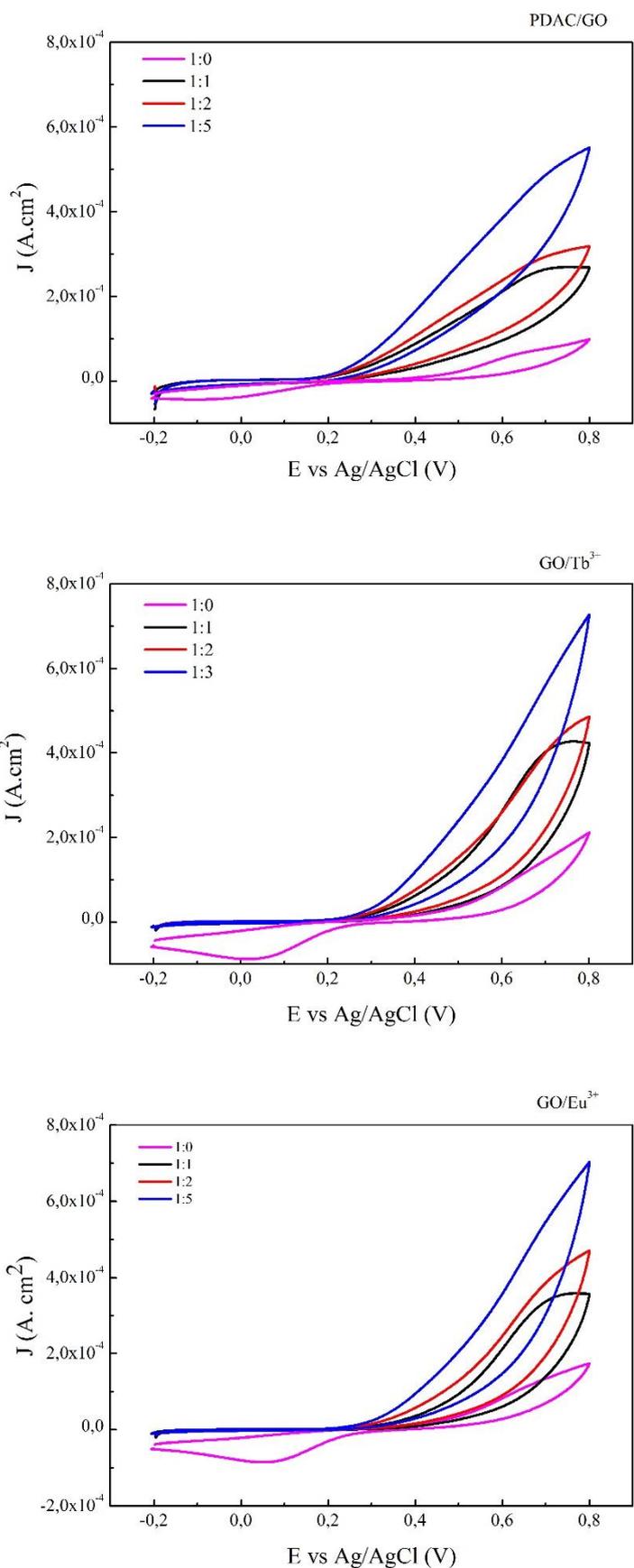
**Figura 32:** Curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando os eletrodos A) PDAC/GO, B) GO/Tb<sup>3+</sup> e C) GO/Eu<sup>3+</sup>.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Analisando a Figura 30 é observado que o eletrodo modificado com GO/Eu<sup>3+</sup> apresenta maior sensibilidade frente aos outros eletrodos na detecção de DA, com o aumento da concentração deste analito. É possível observar ainda pela Figura 30 que, à medida que se aumenta a concentração de DA, as densidades de correntes dos picos anódicos e catódicos aumentam linearmente não sendo observado comportamento de saturação.<sup>99</sup>

Vários estudos relatam a dificuldade da determinação analítica da DA, principalmente pela presença de inúmeros compostos interferentes. Dentre estes compostos, destaca-se o ácido ascórbico (AA). Tanto a DA quanto o AA encontram-se presentes em amostras biológicas, como fluidos biológicos e no sistema nervoso central. Em comparação a DA, o AA está em maiores concentrações em tais amostras. Além disso, ambas oxidam em potencial muito próximo, dificultando ainda mais a determinação de DA em presença de AA e a separação dos picos por meio da VC.<sup>96</sup>

Para investigar a seletividade dos eletrodos para DA frente a interferência do AA, utilizou-se os eletrodos de ITO puro e ITO modificados com os filmes PDAC/GO, GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>. Para este estudo, utilizou-se soluções com concentrações fixas de DA (1 mmol. L<sup>-1</sup>), adicionando as mesmas, diferentes concentrações de ácido ascórbico (AA), variando de 1 mmol.L<sup>-1</sup> a 5 mmol.L<sup>-1</sup> em meio neutro (KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

Os voltamogramas cíclicos referentes à DA em presença de AA encontram-se na Figura 31.



**Figura 33:** Voltamogramas cíclicos obtidos para soluções de DA em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes proporções de AA. A) PDAC/GO, B) GO/ $\text{Tb}^{3+}$  e C) GO/ $\text{Eu}^{3+}$ .  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Observa-se pelos voltamogramas da Figura 31 que as respostas voltamétricas da DA e do AA ocorrem nas mesmas regiões. Ainda podemos observar que apenas os picos de oxidação correspondentes da DA permanecem em todas as variações de concentrações do interferente AA em torno de + 0,6 V. É de conhecimento que, a oxidação anódica do AA é um processo irreversível, com transferência de 2 elétrons. O AA é oxidado a ácido de-hidro ascórbico e os grupos carbonílicos deste ácido podem hidratar-se originando um composto eletricamente inativo.<sup>16</sup>

Diante dos resultados obtidos, os filmes automontados de GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> possuem melhor sensibilidade para detectar dopamina quando comparado ao filme PDAC/GO. O maior efeito observado é de aumento de densidade de corrente já que, no filme PDAC/GO, existe polímero isolante entre as folhas de GO, enquanto que, nos filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup>, as folhas de GO ficam mais próximas uma vez que os íons Ln<sup>3+</sup> são muito menores em relação ao polímero. Porém, os filmes GO/Tb<sup>3+</sup> e GO/Eu<sup>3+</sup> não mostraram seletividade quando na presença de ácido ascórbico como interferente.

## 6. Conclusão

A partir das caracterizações de UV-Vis, IV, Raman, ICP-MS realizadas, os resultados confirmaram a obtenção de novos filmes automontados de GO com íons  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , mostrando assim, a eficácia da técnica LbL aqui utilizada. Todos os parâmetros otimizados para a automontagem do filme foram de extrema importância para a qualidade do material obtido. Além disso, fica comprovado que os filmes ultrafinos são uma alternativa de processamento de novos materiais, e apresenta diversas vantagens, tais como, baixo custo, reprodutibilidade e controle em nível molecular de propriedades.

O crescimento dos filmes automontados  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  ocorreram de forma linear demonstrando que, cada bicamada possui praticamente a mesma quantidade de material adsorvido a cada deposição. A partir das análises de espectroscopias no IV e Raman, além das tentativas de redução dos filmes desenvolvidos, pôde se inferir sobre a possibilidade da formação dos filmes por ligações covalentes além das interações eletrostáticas.

Os filmes  $GO/Tb^{3+}$  e  $GO/Eu^{3+}$  apresentaram foram aplicados como sensor voltamétrico, sendo não seletivo, porém, sensível para detecção do neurotransmissor dopamina. Estes resultados mostram que estes sistemas possuem promissoras propriedades no desenvolvimento de sensores voltamétricos, aliando ainda, o baixo custo de processamento com a qualidade dos eletrodos obtidos.

## 7. Perspectivas

- Estudos adicionais sobre a morfologia dos filmes obtidos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outros.
- Repetir o estudo de Espectroscopia de Massa com fonte de Plasma (ICP-MS) em triplicada, para a obtenção de resultados melhores;
- Estudos de aplicação dos filmes como sensores de supressão de luminescência, utilizando moléculas extremamente luminescentes, como a rodamina.
- Síntese e caracterização de complexos de Ln luminescentes e posterior incorporação de tais complexos nos filmes automontados com GO para a formação de promissores sensores luminescentes

## 8. Referências

1. COTTON, Simon. Lanthanide and Actinide Chemistry. *John Wiley & Sons*, United Kingdom, 2006.
2. BUNZLI, Jean-claude G. et al. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *Journal Of Rare Earths*, v. 25, n. 3, p.257-274, 2007.
3. Rocha, J; Carlos, Luis D.. Microporous materials containing lanthanide metals. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 7, n. 3, p.199-205, 2003.
4. MARTINS, Tereza S.; Isolani, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005.
5. STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 282-286, 2006.
6. WANG, Hang-xing et al. Graphene in Light: Design, Synthesis and Applications of Photoactive Graphene and Graphene-Like Materials. *Small*, v. 9, n. 8, p.1266-1283, 2013.
7. ABOUTALEBI, S. H. et al. Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 5, p. 1855-1865, 2011.
8. KULKARNI, D. D. et al. Graphene oxide-polyelectrolyte nanomembranes. *Acs Nano*, v. 4, n. 8, p. 4667-4676, 2010.
9. SONG, Julie J. et al. Ultrathin graphene oxide membranes for the removal of humic acid. *Separation And Purification Technology*, v. 144, p.162-167, 2015.
10. DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, v. 210/211, Part 2, n. 0, p. 831-835, 1992.
11. PATERNO, Leonardo G.; SOLER, Maria A. G.. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. *Jom*, v. 65, n. 6, p.709-719, 2013.
12. CAO, Yewen et al. Decoration of graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes. *Carbon*, v. 49, n. 4, p.1502-1504, 2011.
13. Ulman, Abraham. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly. *Academic press*, 1991.
14. CAO, Qing; ROGERS, John A.. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. *Adv. Mater*, v. 21, p.29-53, 2009.

15. FRADEN, J. Handbook of modern sensors: physics, designs and applications. 3th. ed. New York: *Springer-Verlag*, Inc, 2003.
16. Zhang, M; Gong, K; Zhang, H; Mao, L; Layer-by-layer assembled carbon nanotubes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Biosens. Bioelectron.* 2005.
17. Revista de audiências públicas do Senado Federal. Em discussão! Brasília, Secretaria de Editoração e Publicações — Seep, 2013.
18. HUHEEY, J. E. Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity, *Harper & Row*, New York, 3<sup>o</sup>Ed., 1983.
19. SHAKIR, Mohammad et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of rare earth metal ion complexes of N,N'-bis-(2-thiophenecarboxaldimine)-3,3'-diaminobenzidene, Schiff base ligand. *Journal Of Molecular Structure*, v. 1102, p.108-116, 2015.
20. WHITE, Frankie et al. Synthesis, structures, and photoluminescence properties of lanthanide dicyanoaurates containing dimeric aurophilic interactions. *Inorganica Chimica Acta*, v. 414, p.240-249, 2014.
21. MOELLER, T.; The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon Texts in Comprehensive *Inorganic Chemistry*; Pergamon Press, 1975.
22. ABRÃO, Alcídio. Química e tecnologia das terras-raras. CETEMI/CNPq, 1994.
23. SABBATINI, Nanda; Guardigli, Massimo; Lehn, Jean-marie. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 123, n. 1-2, p.201-228, 1993.
24. TÓTH, É.; Helm, L.; Merbach, A.e.. Metal Complexes as MRI Contrast Enhancement Agents. Reference Module In Chemistry, *Molecular Sciences And Chemical Engineering*, p.1- 38, 2015.
25. SOUSA FILHO, Paulo C. de; Serra, Osvaldo A.. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p.753-760, 2014.
26. CAMARGO, Maryene A. et al. New Gadolinium Complex with Efficient Hydrolase-like Activity: A 100-Million-Fold Rate Enhancement in Diester Hydrolysis. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 8, p.2919-2921, 2008.
27. SILVA, Rodrigo F. et al. Diesel/Biodiesel Soot Oxidation With CeO<sub>2</sub> And CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Modified Cordierites: A Facile Way Of Accounting For Their Catalytic Ability In Fuel Combustion Processes. *Química Nova*, v. 34, n. 5, p.759-763, 2011.

28. SOUSA FILHO, Paulo. C. de et al. Amphiphilic cerium(III)  $\beta$ -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions. *Applied Catalysis A: General*, v. 360, n. 2, p.210-217, 2009.
29. NISHIOKA, Takuya et al. New Luminescent Europium(III) Chelates for DNA Labeling. *Inorganic Chemistry*, v. 45, n. 10, p.4088-4096, 2006.
30. PETOUD, Stéphane et al. Brilliant Sm, Eu, Tb, and Dy Chiral Lanthanide Complexes with Strong Circularly Polarized Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, n. 1, p.77-83, 2007.
31. NOVOSELOV, K. S.. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p.666-669, 2004.
32. JIANG, De-en. Chen, Zhongfang. Graphene chemistry: theoretical perspectives. *John Wiley & Sons*, 2013.
33. CORAUX, Johann et al. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*, v. 8, n. 2, p.565-570, 2008.
34. GROSS, Marcos A. et al. Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing. *Rsc Advances*, v. 4, n. 34, p.17917-17924, 2014.
35. XIANG, Quanjun; YU, Jianguo; JARONIEC, Mietek. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, n. 2, p.782-796, 2012.
36. DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 8, p. 491-495, 2008.
37. LIAO, L. et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature*, v. 467, n. 7313, p. 305-308, 2010.
38. ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M.. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p.1533-1539, 2013.
39. PARK, Sungjin; Ruoff, Rodney S.. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotech*, v. 4, n. 4, p.217-224, 2009.
40. THANH, Tung Tran et al. A few-layer graphene–graphene oxide composite containing nanodiamonds as metal-free catalysts. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 29, p.11349-11357, 2014.
41. VALLÉS, Cristina et al. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 47, p.15802-15804, 2008.
42. SALVATIERRA, Rodrigo V. et al. Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. *Carbon*, v. 57, p.410-415, 2013.
43. DIKIN, Dmitriy A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, v. 448, n. 7152, p.457-460, 2007.

44. SHIN, Hyeon-jin et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.*, v. 19, n. 12, p.1987-1992, 2009.
45. STANKOVICH, Sasha et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p.282-286, 2006.
46. WONG, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, T. W. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, n. 5334, p. 1971-1975, 1997.
47. GEIM, A. K.; Novoselov, K. S.. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p.183-191, 2007.
48. WANG, Dongdong et al. Synthesis and photoluminescence of three-dimensional europium-complexed graphene macroassembly. *Journal Of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 36, p.5772-5778, 2013.
49. XU, W. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 24, p.9281-9286, 2012.
50. XIE, Liming et al. Graphene as a Substrate To Suppress Fluorescence in Resonance Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 29, p.9890-9891, 2009.
51. PARK, Sungjin et al. Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *Acs Nano*, v. 2, n. 3, p.572-578, 2008.
52. WANG, Yuexin et al. Interactions Between Graphene Oxide and Rare Earth Metal Ion La (III). *Nano Life*, v. 04, n. 04, p.1441010-14410107, 2014.
53. GUPTA, Bipin Kumar et al. Optical Bifunctionality of Europium-Complexed Luminescent Graphene Nanosheets. *Nano Letters*, v. 11, n. 12, p.5227-5233, 2011.
54. GOU, Galian et al. Eu(III)-coupled graphene oxide as a luminescent material. *New J. Chem.*, v. 37, n. 12, p.3861-3864, 2013.
55. BERTHA, Steve L.; CHOPPIN, Gregory R.. Hydration thermodynamics of the lanthanide ions. *Inorganic Chemistry*, v. 8, n. 3, p.613-617, 1969.
56. ZHAO, Chao et al. Synthesis and Characterization of Red-Luminescent Graphene Oxide Functionalized with Silica-Coated Eu<sup>3+</sup> Complex Nanoparticles. *Chemistry - A European Journal*, v. 17, n. 25, p.7007-7012, 2011.
57. WANG, Xiangke, et. al. Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. *American Chemical Society*. V. 45, p. 10454– 10462, 2011.

58. ZHOU, Zhan; WANG, Qianming. An efficient optical-electrochemical dual probe for highly sensitive recognition of dopamine based on terbium complex functionalized reduced graphene oxide. *Nanoscale*, v. 6, n. 9, p.4583-4587, 2014.
59. ZHANG, Y.q. et al. Layer-by-Layer Self-Assembled Ultrathin Multilayer Film of a Lanthanide Polyoxometalate and a Bipolar Ferrocenyl Derivative. *Solid State Phenomena*, v. 121-123, p.449-452, 2007.
60. DECHER, Gero; HONG, Jong-dal. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, v. 46, n. 1, p.321-327, 1991.
61. PERINOTO, A. C. et al. Biosensors for efficient diagnosis of leishmaniasis: innovations in bioanalytics for a neglected disease. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 23, p. 9763-9768, 2010.
62. DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
63. HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale. *Advanced Materials*, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, 2004.
64. OLIVEIRA JR., O. N. et al. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 116, n. 1-3, p. 179-192, 2005.
65. ARIGA, Katsuhiko (Ed.). *Organized Organic Ultrathin Films Fundamentals and Applications*. WILEY-VCH, 2013.
66. HOOGEVEEN, N. G. et al. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, v. 12, n. 15, p. 3675-3681, 1996.
67. KELLER, Steven W.; KIM, Hyuk-nyun; Mallouk, Thomas E.. Layer-by-Layer Assembly of Intercalation Compounds and Heterostructures on Surfaces: Toward Molecular. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, n. 19, p.8817-8818, 1994.
68. PATERNO, L.G., Mattoso, L.H.C. e Oliveira Jr, O.N. Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica De Automontagem: Preparação, Propriedades E Aplicações. *Química Nova*, n. 24, p. 228, 2001.
69. HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
70. ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004.

71. FRADEN, J. Handbook of modern sensors: physics, designs and applications. 3th. ed. New York: *Springer-Verlag, Inc*, 2003.
72. LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre o mecanismo de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
73. PAULI, Gisele Elias Nunes et al. Nanostructured layer-by-layer films containing phaeophytin-b: Electrochemical characterization for sensing purposes. *Materials Science And Engineering: C*, v. 47, p.339-344, 2015.
74. PARK, Minjeong et al. Fabrication and Characterization of Graphene-Based Electrochemical Sensors for Glucose Measurement. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, n. 10, p.7891-7894. 2015
75. KUMAR, Sandeep et al. Fabrication and characterization of highly sensitive and selective arsenic sensor based on ultra-thin graphene oxide nanosheets. *Sensors And Actuators B: Chemical*, v. 227, p.29-34, 2016.
76. PREVIC, F. Dopamine and the origins of human intelligence. *Brain and cognition. Brain and Cognition*, v. 41, n. 3, p. 299-350, 1999.
77. SCHULTZ, W. Dopamine neurons and their role in reward mechanisms. *Current opinion in neurobiology*, v. 7, n. 2, p. 191-197, 1997.
78. CAMARGO, MA; Desenvolvimento de Novos Modelos Funcionais para Hidrolases-Nucleases Baseado em Complexos com Íons Lantanídeos. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (2008).
79. ASAH, R. et al. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, v. 61, n 11, p.7459-7465, 15, 2000.
80. LI, Dan et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotech*, v. 3, n. 2, p.101-105, 27 2008.
81. PAVIA, DL; Lampman, GM; Kriz, GS; Vyvyan, JR; Introdução à Espectroscopia. 4° Ed. Cengage Learning, 2010.
82. VEERBEEK, J.; REINHOUDT, D. N.; HUSKENS, J. Layer-by-layer assembly using host-guest interactions. In: \_\_\_\_\_. Multilayer thin films. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2012.
83. SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-Dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, v. 33, n. 11, p. 4213-4219, 2000.

84. LÖSCHE, M. et al. Detailed structure of molecularly thin polyelectrolyte multilayer films on solid substrates as revealed by neutron reflectometry. *Macromolecules*, v. 31, n. 25, p. 8893- 8906, 1998.
85. DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, v. 210/211, Part 2, n. 0, p. 831-835, 1992.
86. SHIH, Chih-jen et al. Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir*, v. 28, n. 1, p.235-241, 2012.
87. RUBELOVÁ, K. et al. Ytterbium and erbium derivatives of 2-methoxyethanol and their use in the thin film deposition of Er-doped Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J Sol-gel Sci Technol*, v. 70, n. 1, p.142-148, 2014.
88. DRESSELHAUS, Mildred S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, v. 10, n. 3, p.751-758, 2010.
89. R. M. de Souza, A. L. S. Meliande, C. L. P. da Silveira, R. Q. Aucélio, Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions, *Microchem. J.*, 2006.
90. YANG, Dongxing et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 47, n. 1, p.145-152, 2009.
91. WILLIAMS, Graeme; SEGER, Brian; KAMAT, Prashant V.. TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *Acs Nano*, v. 2, n. 7, p.1487-1491, 2008.
92. STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p.1558-1565, 2007.
93. STANKOVICH, Sasha et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p.282-286, 2006.
94. LIU, Yan; LIU, Chun-yan; LIU, Yun. Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 13, p.5513-5518, 2011.
95. O'CONNELL, M. J.. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, v. 297, n. 5581, p.593-596, 2002.

96. SKOOG, DA; West, DM; Holler, FJ; Crouch, SR; Fundamentos de química analítica, Ed. Thomson, 8ª ed., 2006.
97. ZHANG, Meining et al. Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Carbon Nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O<sub>2</sub> Reduction. *Langmuir*, v. 20, n. 20, p.8781-8785, 2004.
98. BRITTO, P.j.; SANTHANAM, K.s.v.; AJAYAN, P.m.. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, v. 41, n. 1, p.121-125, 1996.
99. JUNIOR, JRS; Filmes automontados de nanotubo de carbono aplicados em sensores. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Matérias, Universidade de São Carlos, São Paulo (2010).