



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais

Dissertação de Mestrado

**Deposição de filmes de óxido de grafeno mediada
por íons de metais de transição**

Nilton Cláudio de Oliveira

Brasília, Distrito Federal

(2017)

Deposição de filmes de óxido de grafeno mediada por íons de metais de transição

Nilton Cláudio de Oliveira

Orientador:

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Brasília, 15 de fevereiro de 2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Nilton Cláudio de Oliveira**, matrícula nº **14/0205977**, intitulada "**Deposição de filmes de óxido de grafeno mediada por íons de metais de transição**", apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 15 de fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Nizamara Simenremis Pereira
Membro Titular (IFB)

Prof.^a Dra. Leticia Gonçalves Nunes Coelho
Membro Suplente (IF/UnB)

Em 15 de fevereiro de 2017.

Dedico esse trabalho a minha mãe
Geralda Lara de Oliveira e ao meu pai
Ailton Oliveira e Silva (*in memoriam*).

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que tem feito de bom em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Ailton e Geralda por terem me dado apoio mesmo com os poucos recursos disponíveis e mostrado sempre a importância dos estudos e assim garantindo a mim as oportunidades que eles não tiveram em sua juventude.

Agradeço aos meus irmãos e irmãs mais velhos que me deram todo suporte possível aqui no Distrito Federal.

Agradecimento especial ao meu irmão Nilson Oliveira que me deu a possibilidade de lutar pelo ingresso na Universidade de Brasília e a minha irmã Maria Oliveira e meu cunhado Erasmo Fernandes por terem me aceitado em sua casa, me oferecendo as condições necessárias para que eu pudesse me dedicar aos estudos e ao trabalho.

Agradeço aos meus primos/sobrinhos Raphael Fernandes e Felipe Fernandes por terem me mostrado que a experiência profissional é tão importante quanto a formação acadêmica e que o mercado de trabalho busca mais do que um diploma.

Agradeço aos meus familiares que sempre estiveram na torcida por mim.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno, por ter me aceitado como seu aluno de mestrado, pela paciência e compreensão com minha rotina. E por todas as discussões e ensinamentos que agregaram muito a minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço a minha namorada Jéssica Delavechia, por ser minha companheira ao longo de todos esses anos, por ter me apoiado e permanecer ao meu lado mesmo nos momentos mais difíceis e também por todas as discussões científicas.

Agradeço aos meus amigos por todo apoio direto ou indireto e pela compreensão pelas várias ausências nos eventos.

Agradeço a toda a equipe do LabPolN que sempre foram solícitos quando precisei de ajuda com análises, sugestões ou problemas técnicos.

Aos demais professores da pós-graduação pelos ensinamentos passados em sala de aula e fora dela.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Ao CNPq pelo apoio à pesquisa.

Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho.

Sumário

| | |
|--|------|
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | xi |
| Lista de abreviaturas | xii |
| Resumo | xiii |
| Abstract..... | xiv |
| 1 - Introdução..... | 1 |
| 2 - Revisão Bibliográfica..... | 2 |
| 2.1 – Grafeno | 2 |
| 2.2 - Óxido de grafeno | 7 |
| 2.3 - Filmes ultrafinos | 13 |
| 2.3.1 – Filmes de Langmuir-Blodgett | 13 |
| 2.3.2 – Filmes automontados..... | 18 |
| 3 – Objetivos..... | 24 |
| 4 – Materiais e Métodos | 25 |
| 4.1 – Materiais | 25 |
| 4.2 – Métodos | 26 |
| 4.2.2. – Redução dos filmes | 29 |
| 4.2.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes..... | 29 |
| 4.2.4 - Caracterização das Propriedades Elétricas..... | 30 |
| 4.2.5 - Caracterização das propriedades eletroquímicas | 31 |
| 5 – Resultados..... | 31 |
| 5.1 – Deposição dos Filmes | 31 |
| 5.1.1 – Deposição dos filmes (M ²⁺ /GO) _{n,eq} | 31 |
| 5.1.2 – Deposição em condição de não-equilíbrio | 44 |
| 5.3 – Redução dos Filmes (M ²⁺ /GO) _n | 51 |
| 5.4 – Caracterização estrutural do filme por espectroscopia Raman..... | 55 |
| 5.5 – Caracterização das propriedades elétricas e eletroquímicas | 57 |
| 5.5.1 – Medidas de resistência elétrica dos filmes | 57 |
| 5.5.2 – Propriedades Eletroquímicas dos Filmes | 58 |
| 5.5.2.1 – Filmes de Óxido de Grafeno e íons de Cobalto..... | 58 |
| 5.5.2.2 – Filmes de Óxido de Grafeno e íons de Níquel | 65 |
| 8 – Referências | 74 |

| | |
|--------------------|----|
| 9 - Anexos..... | 83 |
| 9.1 – Anexo 1..... | 83 |
| 9.2 – Anexo 2..... | 85 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura cristalina do grafeno com os vetores primitivos a_1 e a_2 e as duas sub-redes A e B | 3 |
| Figura 2 – (a) Diagrama de energia do grafeno e (b) mapa de contorno na primeira zona de Brillouin | 4 |
| Figura 3 - Construção de novas estruturas a partir do grafeno (a) Fulereo, (b) Nanotubo de carbono (c) Grafite | 6 |
| Figura 4 - Estrutura da folha de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski | 8 |
| Figura 5 - Grafite em flocos e sua estrutura cristalina, com destaque para as interações de Van der Waals entre os planos grafíticos | 10 |
| Figura 6 - Representação das etapas da síntese do GO (oxidação do grafite e esfoliação do óxido de grafite) | 11 |
| Figura 7 - (a) Representação da redução da folha de GO com hidrazina. (b) Proposta de um mecanismo para a reação da hidrazina com o grupo epóxido | 12 |
| Figura 8 - Esquema de uma cuba Langmuir | 14 |
| Figura 9 - Representação da formação de uma bicamada de material anfifílico | 15 |
| Figura 10 - Isoterma de Langmuir para o DPPC | 16 |
| Figura 11 - Representação dos momentos dipolos de uma molécula pelo modelo de Demchack e Fort | 17 |
| Figura 12 - Representação esquemática da produção de filmes automontados usando policação e poliânion | 19 |
| Figura 13 - Gráfico da cinética de adsorção for PANi-EB em substrato de vidro; a) tempo de imersão de 2 min com enxágue b) tempo de imersão de 2 min, sem enxágue c) tempo de imersão de 20 min, com enxágue | 22 |
| Figura 14 - Modelo de folha GO coordenando com cátion bivalente de metal alcalino terroso | 23 |
| Figura 15 - Esquema de deposição por automontagem de filmes M^{2+}/GO (a) Sequência de deposição da pré-bicamada (b) Sequência de deposição de filme $(M^{2+}/GO)_n$ e (c) Sequência de deposição de filme $(GO)_n$ | 28 |
| Figura 16. Imagem da câmara para redução fotoquímica. | 29 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 - Imagem do arranjo experimental para determinação da resistência elétrica dos filmes | 30 |
| Figura 18 - Espectros de absorção UV-Vis do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado sobre quartzo em função do número de imersões nas suspensões em pH = 7 (a) e pH 3 (b) | 33 |
| Figura 19 - Espectros de absorção UV-vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado sobre quartzo em função do número de imersões nas suspensões em pH = 7 (a) e pH 3 (b) | 34 |
| Figura 20 – Espectro de XPS (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 36 |
| Figura 21 – Espectros de XPS de alta resolução de C 1s (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 37 |
| Figura 22 - Espectros de XPS de alta resolução de O 1s (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 38 |
| Figura 23 - Micrografia MEV do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$. Escala: 1 μm | 40 |
| Figura 24 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura. Escala 50 μm e (b) espectro de energia dispersiva do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 41 |
| Figura 25 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura. Escala 50 μm e (b) espectro de energia dispersiva do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 42 |
| Figura 26 - Representação da interação por ligação de hidrogênio entre folhas de GO e moléculas de água | 43 |
| Figura 27 - (EB) Polianilina desprotonada e (ES) Polianilina protonada | 44 |
| Figura 28 - Gráficos de cinética de adsorção de GO (pH = 11) em substrato de quartzo. a) filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{feq}}$, $(\text{GO})_{\text{eq}}$ e $(\text{GO})_{\text{feq}}$ (b) Cinética de adsorção para os filmes no equilíbrio..... | 47 |
| Figura 29 – Representação esquemática da proposta de mecanismo de formação dos filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$. (◆) Folha de GO, (●) amônio, (●) molécula de água e (●) íon níquel | 49 |
| Figura 30 - Teste colorimétrico com dimetilglioxima para verificar a presença de íon níquel | 51 |
| Figura 31 - (a) Espectros de absorção UV-vis do filme de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (b) deslocamentos de comprimento de onda e variação da absorbância em função do tempo de irradiação UV 254 nm..... | 53 |
| Figura 32 – Espectro de absorção UV-Vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ antes e após redução com hidrazina. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 33 - Espectros Raman do filme de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ antes e após redução química, conforme indicado. | 56 |
| Figura 34 - Voltamogramas cíclicos dos filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$, (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ obtidos em KCl (1 mol.L ⁻¹) a taxa de varredura de 100 mV.s ⁻¹ | 59 |
| Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos com os filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ em $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5×10^{-4} mol.L ⁻¹), em KCl (1 mol.L ⁻¹), sob diferentes taxas de varredura, conforme indicado. | 60 |
| Figura 36 – Gráficos de densidade de corrente pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura obtidas em ferricianeto de potássio 5×10^{-4} mol.L ⁻¹ em KCl 1 mol.L ⁻¹ com diferentes filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 63 |
| Figura 37 – Variação do Potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varreduras para os filmes de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$... | 65 |
| Figura 38 - Voltamogramas dos filmes em KCl (1 mol/L) (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 66 |
| Figura 39 - Voltamogramas dos filmes em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (5×10^{-4} mol.L ⁻¹) e KCl (1 mol.L ⁻¹) (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 67 |
| Figura 40 - Gráfico da Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para os filmes (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 69 |
| Figura 41 – Variação do potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura para os filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ e eletrodo de ITO..... | 70 |
| Figura 42 - Gráficos do experimento de eletroquímica com o eletrodo de ITO sem filme (a) Voltamograma do eletrodo na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-1}$ (5×10^{-4} mol.L ⁻¹) em KCl (1 mol.L ⁻¹) (b) Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura (.....) | 83 |
| Figura 43 - Gráfico da diferença de potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura para o eletrodo de ITO | 84 |
| Figura 44 – (a) Voltamograma cíclica do filme $(\text{PDAC}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-1}$ (5×10^{-4} mol.L ⁻¹) e KCl (1 mol.L ⁻¹) (b) Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura | 85 |

Figura 45 - Diferença de Potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura 86

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição elementar da amostra de GO e dos filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_n$ | 35 |
| Tabela 2 - Valores de área abaixo da curva e percentuais relativos aos elementos carbono e oxigênio para o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$ e GO..... | 39 |
| Tabela 3 - Dados do espectro de energia dispersiva para o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{10,\text{eq}}$ | 40 |
| Tabela 4. Dados de espectroscopia Raman para o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})$ antes e após redução. | 57 |
| Tabela 5 - Dados das medidas de resistência elétrica dos filmes de $(\text{Ni}_{2+}/\text{GO})_{10}$ e $(\text{Co}_{2+}/\text{GO})_{10}$ | 57 |
| Tabela 6 - Valores das densidades de corrente de pico catódico e anódico como função do tipo de filme..... | 61 |
| Tabela 7 - Dados da regressão linear dos gráficos da Figura 35 | 64 |
| Tabela 8 - Dados da regressão linear dos gráficos da Figura 38 | 68 |
| Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos dos filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_n$ reduzidos e não reduzidos..... | 71 |
| Tabela 10 - Dados da regressão obtidos do gráfico de Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para o eletrodo de ITO | 84 |
| Tabela 11 - Dados da regressão obtidos do gráfico de Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para o filme $(\text{PDAC}/\text{GO})_{10}$ | 86 |

Lista de abreviaturas

$(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{10}$. Filme feito com 10 imersões intercalada entre solução de íon cobalto e suspensão de GO

$(\text{GO})_{\text{eq}}$. Filme de GO fora do equilíbrio

$(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{10}$. Filme feito com 10 imersões intercaladas entre solução de íon níquel e suspensão de GO

$(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{feq}}$. Filme feito com imersões intercaladas fora do equilíbrio entre solução de íon níquel e suspensão de GO

$(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$. Filme feito com n imersões intercaladas em solução de íon níquel e suspensão de GO

ΔV . Diferença de potencial

CLOA. Combinação Linear dos Orbitais Atômicos

CVD. Deposição Química de Vapor

DPPC. 1,2 - dipalmitoil-sn-gliccero-3-fosfatidil colina

FTO. Óxido de Estanho dopado com Flúor

k Ω . 10^3 Ohms

LabPolN. Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais

LB. Langmuir - Blodgett

LbL. Layer - by - Layer

LS. Langmuir - Schaefer

MEV/EDX. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X

M Ω . 10^{-6} Ohms

$n \rightarrow \pi^*$. Transição dos elétrons dos orbitais "n" para os orbitais π^*

PDAC. poli(dialildimetil amônio)

polianilina base esmeraldina. polianilina base esmeraldina

RGO. Óxido de Grafeno Reduzido

XPS. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

$\pi \rightarrow \pi^*$. Transição dos elétrons dos orbitais π para os orbitais π^*

Ω . Ohms

Resumo

A técnica de automontagem de deposição de filmes ultrafinos consiste na adsorção eletrostática de camadas alternadas de materiais catiônicos e aniônicos sobre a superfície de um substrato sólido, em que as camadas são mantidas adsorvidas essencialmente por atração eletrostática. O presente trabalho propõe um mecanismo de formação de filmes automontados de óxido de grafeno (GO) aniônico sobre substratos de quartzo em que as folhas de GO se ligam umas às outras sem a exigência de material polieletrólito catiônico. A estratégia adotada é imergir por 3 min um substrato de quartzo alternadamente numa suspensão de GO preparada em diferentes pHs (3 e 11) e em soluções de íons de metais de transição, como Ni^{2+} e Co^{2+} . Os espectros de absorção UV-vis indicam que a massa de GO adsorvido é maior quando o filme é preparado com suspensão em $\text{pH} = 3$, pois a protonação de grupos aniônicos no GO diminui a repulsão eletrostática e favorece a aproximação de mais folhas de GO ao substrato. Embora também haja a imersão do substrato nas soluções dos íons metálicos, resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X e de energia dispersiva de raios X mostram que os filmes depositados desse modo contém apenas GO. Entretanto, quando a deposição é realizada por imersões do substrato apenas na suspensão de GO, a massa adsorvida é muito menor e ocorre uma saturação do crescimento do filme logo após as primeiras imersões. Em um experimento adicional, os filmes são depositados com imersão do substrato na suspensão de GO por 30 s, com e sem imersão na solução do íon metálico. Nesse caso, observa-se que a massa adsorvida de GO é significativamente maior do que aquela obtida com imersões de 3 min, possivelmente pela adsorção ocorrer antes de atingir um equilíbrio. Além disso, verifica-se que sem a imersão na solução do íon metálico, a massa de GO atinge um patamar de saturação em cerca de 600 s, enquanto cresce continuamente quando há imersão do substrato também na solução do íon metálico. Com base nesses resultados é proposto que os íons metálicos blindam os grupos aniônicos do GO e, da mesma forma que a condição de deposição em meio ácido investigada inicialmente, a repulsão eletrostática é minimizada e a aproximação de mais folhas de GO ao substrato é favorecida. A interação entre as folhas de GO é possivelmente do tipo ligação hidrogênio e também deve envolver moléculas de água.

Abstract

The ultrathin film deposition self-assembly technique consists on the electrostatic adsorption of alternating layers of cationic and anionic materials on the surface of a solid substrate. This work proposes a mechanism for the formation of anionic graphene oxide (GO) films on quartz substrates in which the GO sheets bind one to other without the requirement of a cationic polyelectrolyte material between them. The strategy adopted is to immerse a quartz substrate during 3 min alternately in a GO suspension prepared at different pHs (3 and 11) and in solutions of transition metals ions such as Ni^{2+} and Co^{2+} . The UV-vis absorption spectra indicate that the adsorbed GO mass is larger when the film is prepared with suspension at $\text{pH} = 3$, since the protonation of anionic groups in GO decreases the electrostatic repulsion and favors the approach of more GO sheets to the substrate. Although there is also an immersion of the substrate in metal ions solutions, results of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray dispersive energy show that films deposited in this way contain only GO. However, when the deposition is carried out by immersion of the substrate only in the GO suspension, the adsorbed mass is small and a saturation of adsorption occurs soon after the first immersions. In an additional experiment, films are deposited by immersing the substrate in the GO suspension for 30 s, with and without immersion in metal ion solution. In this case, it is possible to observe that the adsorbed mass of GO is significantly larger than that attained with immersion of 3 min. because the adsorption could occur before reaching the equilibrium. Furthermore, it is possible to verify that without immersion in the solution of the metal ion, the GO mass reaches a saturation level in about 600 s, while it grows continuously when the substrate is immersed also in solution of the metal ion. Based on those results it is proposed that the metallic ions screen the anionic groups of the GO and, as the acidic deposition condition investigated initially, the electrostatic repulsion is minimized and the approach of more sheets of GO to the substrate is favored. The interaction between GO sheets is possibly the hydrogen bonding type and should also involve water molecules.

1 - Introdução

Os nanomateriais são considerados como tal quando apresentam pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nm. Suas propriedades físico-químicas são sensivelmente dependentes do tamanho e são muito diferentes daquelas apresentadas no estado *bulk*. Os filmes ultrafinos apresentam espessuras menores que 100 nm e, por isso, também podem ser considerados nanomateriais. As técnicas de deposição de filmes ultrafinos são muito importantes nos campos da nanociência e nanotecnologia, já que muitas aplicações em biotecnologia, eletrônica e medicina demandam o uso desse tipo de filme [1].

A técnica de automontagem ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) tem sido largamente utilizada para a obtenção de filmes ultrafinos com espessura controlada, pois apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais de deposição, tais como: menor custo, pode ser aplicada a uma variedade maior de (nano)materiais e pode ser automatizada, o que permite a produção de filmes ultrafinos em larga escala. Na sua forma original, os filmes automontados são depositados a partir de bicamadas de polieletrólitos opostamente carregados, de forma que a força motriz do processo adsorção é de natureza eletrostática. Com o desenvolvimento de novos nanomateriais, a técnica vem sendo estendida para a adsorção baseada em outros tipos de forças de interação, incluindo forças de London, dipolo-dipolo, ligações hidrogênio e até mesmo ligação covalente [2].

A motivação desse trabalho é empregar a técnica de automontagem para a deposição de filmes de óxido de grafeno (GO). O GO é um derivado do grafite e que pode servir como precursor para a produção de grafeno sob custo muito inferior e maior escala que a permitida pelos métodos físicos como CVD (deposição química por vapor). As propriedades notáveis do grafeno e de seus derivados os tornam materiais de alto potencial tecnológico tendo em vista possíveis aplicações como sensores eletroquímicos, dispositivos para conversão e armazenamento de energia, nanocompósitos poliméricos, entre outras. Além disso, por ser um material bidimensional, serve de modelo ao estudo experimental de fenômenos relativísticos em nanomateriais.

Mais especificamente, essa dissertação de mestrado tem por objetivo elucidar o mecanismo de formação de filmes de GO, que apresenta caráter aniônico, sem a exigência de um material catiônico. Nesse caso, a deposição das camadas de GO é mediada por íons

de metais de transição, como o Ni^{2+} e o Co^{2+} , cujo papel é minimizar a repulsão eletrostática entre as folhas de GO sem, no entanto, comporem a estrutura final do filme formado. Os filmes são depositados sobre diferentes tipos de substratos e a massa de GO adsorvida é monitorada *ex-situ* por espectroscopia de absorção UV-vis. A composição elementar dos filmes é determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDX). Adicionalmente, as propriedades elétricas e eletroquímicas dos filmes são avaliadas por medidas de resistência elétrica com microeletrodos interdigitados e por voltametria cíclica

A dissertação é organizada da seguinte maneira. Inicialmente, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os nanomateriais grafeno e óxido e também as técnicas de deposição de filmes ultrafinos, com ênfase na técnica de automontagem. Em seguida, estão apresentados os objetivos e os detalhes dos procedimentos experimentais adotados. Posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados e, por fim, a conclusão e as perspectivas futuras.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 – Grafeno

O grafeno é um dos mais recentes alótropos do carbono, embora já fosse investigado em estudos teóricos há mais de 50 anos. Até 2004 era tido como impossível de ser obtido em sua forma livre. No entanto, no ano de 2004, A. Geim e K. Novoselov da Universidade de Manchester obtiveram o grafeno pela primeira vez por meio de sucessivas etapas de clivagem de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva. Nesse momento foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado pelo homem. O trabalho inicial e as pesquisas que dali sucederam renderam aos dois pesquisadores o prêmio Nobel de Física de 2010 [3,4].

O grafeno se trata do primeiro material verdadeiramente bidimensional porque é constituído de uma única camada de espessura atômica, ao contrário de estruturas que se comportam como bidimensionais por terem uma das dimensões reduzidas em relação às outras duas [3,5]. Então, o grafeno é uma estrutura 2D de átomos de carbono de hibridização sp^2 organizados em uma rede hexagonal de espessura monoatômica que

apresenta um longo sistema π conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões [6,7]. Recentemente, o grafeno e seus derivados têm ganhado muito destaque no meio científico devido às suas propriedades elétricas, óticas, catalíticas e mecânicas únicas, criando uma linha de pesquisa nova e com inúmeras possibilidades [8–11].

Uma caracterização mais rigorosa define que uma única folha de grafeno é composta de duas sub-redes equivalentes (A e B) de átomos de carbonos ligados formando hexágonos, estrutura semelhante ao favo de mel como apresentado na Figura 1.

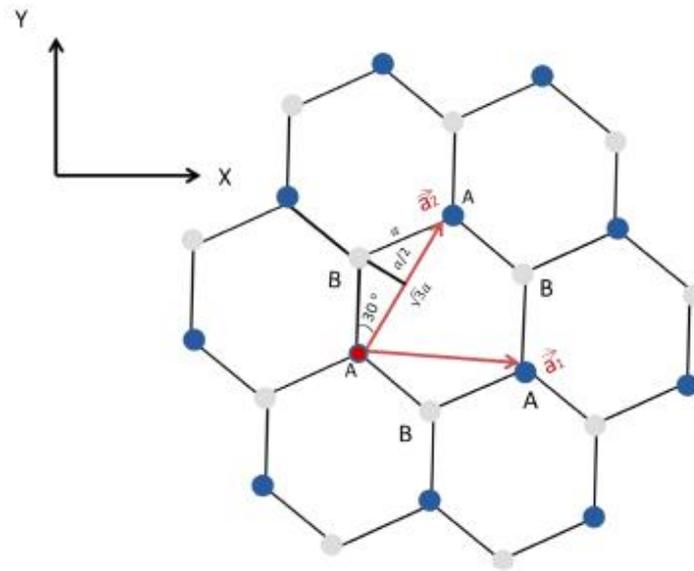


Figura 1 - Estrutura cristalina do grafeno com os vetores primitivos a_1 e a_2 e as duas sub-redes A e B [5]

A estrutura de favo de mel forma uma rede de Bravais com base de dois átomos, um deles pertencente a uma sub-rede triangular, denotada por sub-rede A e o outro pertencente a uma sub-rede triangular B rotacionada de 180° em relação à rede A [5,8,12]. Os vetores de rede a_1 e a_2 (equação 1), que identificam todos os elementos das sub-redes, podem ser escritos como:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}); \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

em que $a = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre os átomos de carbono no grafeno. Como consequência dessa estrutura, a primeira zona de Brillouin apresenta dois pontos não-equivalentes K e K' (equação 2), denominados pontos de Dirac, onde ocorrem um

cruzamento da banda de valência e da banda de condução num único ponto, tal qual [5,8,12]:

$$K = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) ; K' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (2)$$

A Figura 2 mostra um diagrama de energia do grafeno dentro da primeira Zona de Brillouin dada pela função $E_{\pm}(k)$:

$$E_{\pm}(k) = \pm |f(k)| = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)} \quad (3)$$

em que “E” é a energia do sistema, “ k_x ” é o vetor de onda no eixo x e “ k_y ” é o vetor de onda no eixo y, “a” é o parâmetro de rede e “t” é o parâmetro de *hopping*. Existem duas soluções para a energia do sistema, de igual módulo e sinais contrários, para cada valor do vetor de onda (k). Cada uma dessas funções determina uma banda de energia do grafeno, sendo $E_+(k)$ a banda de maior energia e $E_-(k)$, a de menor energia, sendo simétricas em relação à energia ($E = 0$). Sendo assim o nível de Fermi no grafeno é exatamente zero. É possível observar no diagrama da Figura 2 que ocorre uma dispersão cônica próxima aos pontos de Dirac e também que o nível de Fermi passa exatamente por $E = 0$ [5,8,12].

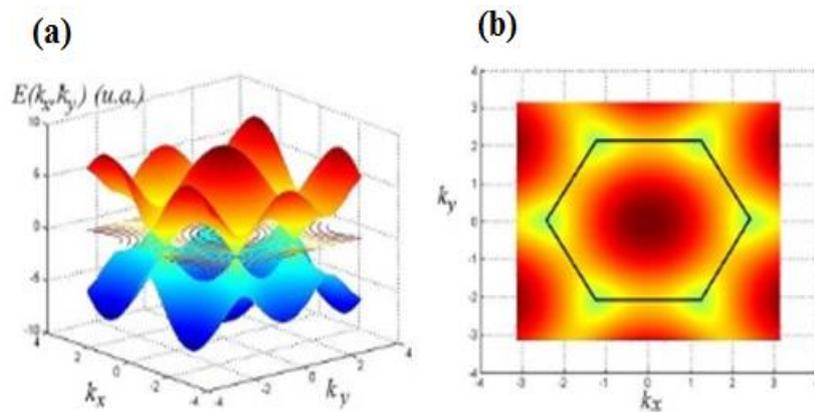


Figura 2 – (a) Diagrama de energia do grafeno e (b) mapa de contorno na primeira zona de Brillouin [5].

A estrutura eletrônica do grafeno, definida pela teoria da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (CLOA), é composta de uma banda de valência e uma banda de

condução, cujos limites se interseccionam num único ponto, o ponto de Dirac. Portanto, o grafeno é um semicondutor de *gap* zero, de modo que não existe a barreira energética características dos semicondutores entre essas bandas [6,8–10,13,14]. Assim, os elétrons no grafeno apresentam um efeito Hall quântico bastante anômalo, o que justifica a alta mobilidade eletrônica ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), a resistividade ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) menor do que a da prata e alta condutividade térmica ($\sim 5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [7,9,12,15–17]. Também cabe destacar sua transparência, com transmitância próxima de 97,7% ao espectro de luz visível, o que quando somado as demais propriedades torna o grafeno um forte candidato para aplicações em eletrodos transparentes, dispositivos optoeletrônicos flexíveis e outros dispositivos ópticos [18]. Dentro desse contexto de dispositivos optoeletrônicos, o grafeno surge como possível substituto aos óxidos condutores transparentes em voga hoje, como o óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou com flúor (FTO). Estes apresentam algumas desvantagens relevantes, tais como: pequena abundância do elemento índio no planeta Terra, a instabilidade na presença de ácido ou base, a susceptibilidade para difusão de íons em camadas poliméricas depositadas sobre eles, a transparência limitada em comprimentos de ondas próximos ao infravermelho [19].

A afirmação de que o grafeno é o *bloco de construção* dos materiais grafíticos se justifica pelo fato de que a partir da mudança na conformação ou empilhamento das folhas de grafeno é possível obter outras estruturas (Figura 3) como o fulereno (formato esférico ou “buckyball”), nanotubo de carbono (formato cilíndrico) e grafite (folhas de grafeno empilhadas e interagindo por forças de Van Der Waals) [3,6,8,9,13,20].

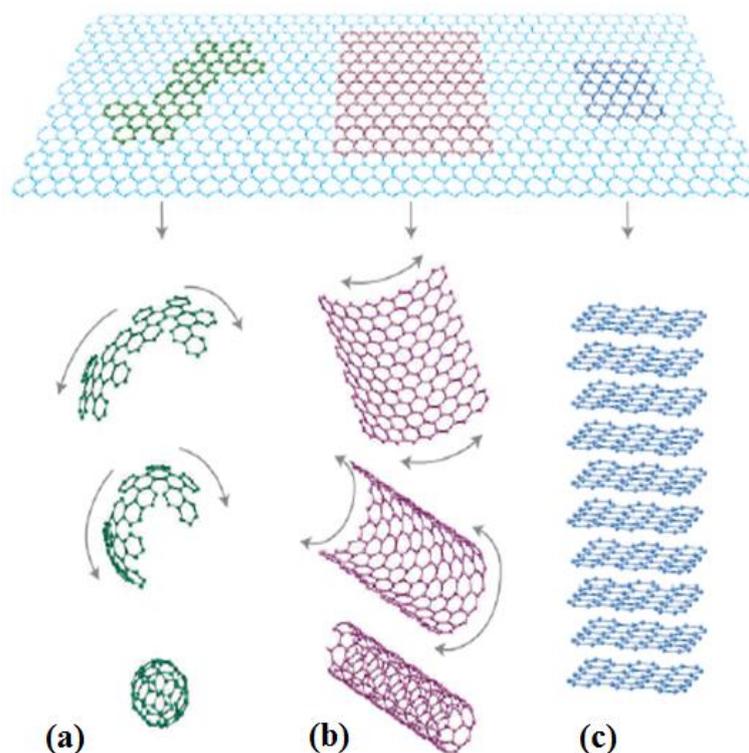


Figura 3 - Construção de novas estruturas a partir do grafeno (a) Fulereo, (b) Nanotubo de carbono (c) Grafite [6,8].

No entanto, o grafeno não é somente um *bloco de construção*, mas também o material mais fino e mais forte descoberto na natureza. A literatura científica relata que o módulo de Young do grafeno é de 1,0 TPa e que a tensão máxima de tração é 200 vezes maior que a do aço [8,15,21,22], além de apresentar uma área superficial específica de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [12]. A espessura do grafeno é tão pequena que isso possibilita a existência de uma propriedade do grafeno chamada de “invisibilidade à água”. Quando um substrato sólido é recoberto com uma camada de grafeno, o substrato continua interagindo com a água ignorando a presença do grafeno. Isso pode ser observado pelo espalhamento de gotas de água em substrato sólido com e sem grafeno que não é alterado, independentemente do fato do grafeno ser um material hidrofóbico. Uma aplicação prática para essa propriedade é a proteção contra corrosão de superfícies de cobre em desumidificadores, uma vez que o cobre sofre uma perda na sua transmissão de calor quando se oxida [8,23].

Diversos métodos de obtenção do grafeno são relatados na literatura científica, com destaque à esfoliação mecânica, deposição química por vapor (CVD) e esfoliação química do grafite [22]. A esfoliação mecânica é um método “top down” de obtenção do grafeno, no qual a superfície do grafite é clivada com auxílio de uma simples fita adesiva ou mesmo microscópio de força atômica. A deposição CVD baseia-se na decomposição de

gases de hidrocarbonetos em alta temperatura, seguida de recombinação e redução em atmosfera redutora ($H_{2(g)}$) sobre a superfície de suportes metálicos como níquel (Ni) ou cobre (Cu). O Ni e o Cu atuam não só como suporte para a deposição mas também como catalisadores do processo. É um método versátil e escalonável, uma vez que o processo catalítico não varia com o tamanho do substrato. No entanto, obter uma folha de grafeno homogênea em larga escala via CVD ainda é um desafio, já que se formam ondulações e outros tipos de defeitos na estrutura durante a deposição no substrato. Esses defeitos acabam por prejudicar as propriedades térmicas, elétricas e óticas do grafeno obtido [18,21,24,25]. Na esfoliação química, íons de metais alcalinos são usados para intercalar a estrutura do grafite para separar as folhas de grafeno e em seguida dispersá-las em meio adequado.

A síntese química do grafeno consiste em algumas poucas etapas que incluem a oxidação do grafite, dispersão em solvente das folhas de óxido gerado e redução para grafeno. A síntese química do grafeno é mais efetiva em termos de escala do que os métodos físicos (esfoliação mecânica e CVD), sendo então de grande interesse. Adicionalmente, esse método usa o grafite como material de partida, que é barato e de fácil aquisição, o que possibilita uma síntese de menor custo em escala industrial [21,24,25].

Assim, o grafeno devido as suas propriedades notáveis poderá se empregado em diversas aplicações potenciais que são temas de estudos relatados na literatura científica, por exemplo: estudo de fenômenos relativísticos, sensores, suporte bidimensional de catalisadores, armazenamento de energia, filmes condutivos transparentes, dispositivos de energia limpa, nanocompósitos poliméricos entre várias outras [6,10,17,19,26–31].

2.2 - Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um derivado do grafeno, obtido principalmente pela oxidação do grafite seguida da esfoliação com agitação ultrassônica. As folhas individuais de GO obtidas consistem de ilhas de carbonos sp^2 , remanescentes do grafite original, circundadas por carbonos sp^3 oxigenados na forma de grupos funcionais tais como carbonilas, epóxidos, hidroxilas e carboxilas. Esses grupos são responsáveis pela solubilidade do GO em água. Também, favorecem a interação das folhas de GO com

outras espécies químicas, desde pequenas moléculas de interesse para sensores químicos até polímeros e nanopartículas, que permitem a preparação de nanocompósitos. Os grupos funcionais oxigenados do GO interagem preferencialmente com espécies capazes de estabelecer ligações de hidrogênio [8,10,15,22,29,32–39]. Adicionalmente, os grupos podem se coordenar aos átomos metálicos de nanopartículas e mesmo de pequenos íons. Essa interação específica implica na formação de ligações covalentes entre folhas de GO adjacentes e é usada para produção de nanocompósitos com elevado desempenho mecânico e maior capacidade de armazenamento de energia elétrica [31,40]

A estrutura do GO não é bem definida e há uma forte dependência da estrutura com o método de síntese, o que pode levar diferentes níveis de oxidação, ou seja, a razão entre oxigênio e carbono é variável. Existem diversos modelos que visam representar a estrutura da folha de GO. Na Figura 4 está representado o modelo de Lerf-Klinowski que foi construído por Anton Lerf e Jacek Klinowski, esse modelo é o mais conhecido e citado na literatura [34].

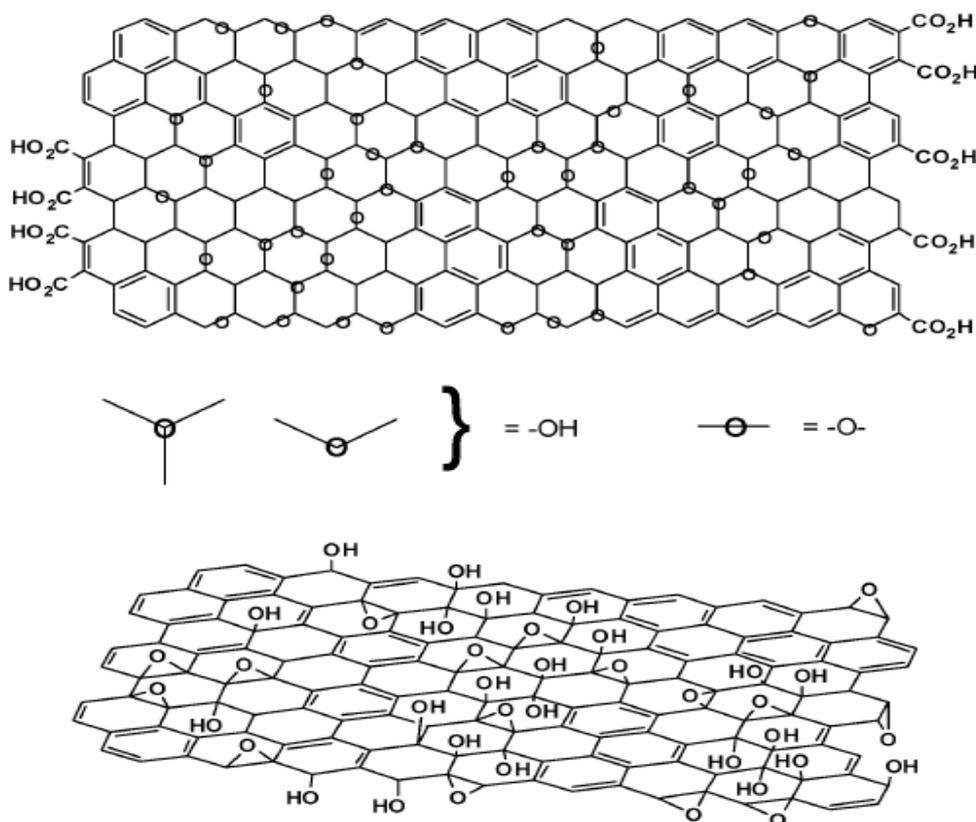


Figura 4 - Estrutura da folha de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski [34].

De forma geral, o GO é uma rede hexagonal de carbonos, sendo que esses podem apresentar hibridização sp^2 ou sp^3 [35,41]. A presença de domínios de carbonos sp^3 na estrutura do GO torna-o um material isolante, já que isso afeta diretamente a conjugação das ligações π , aumentando o valor do *gap* entre a banda de valência e a banda de condução [10,14,42,43]. Em relação aos grupos funcionais presentes no GO, as hidroxilas e epóxidos se localizam no plano basal, enquanto as carboxilas e carbonilas se localizam nas extremidades da folha[8,42,44,45].

A obtenção do GO depende, primeiramente, do óxido de grafite como material de partida. Os métodos mais difundidos para a oxidação do grafite são aqueles desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hummers [12,22]. O método de Brodie consiste em misturar uma porção de grafite com clorato de potássio ($KClO_3$) na proporção de 1:3. Em seguida, ácido nítrico concentrado é adicionado em quantidade suficiente para suspender o material e a mistura é deixada em banho-maria por três ou quatro dias a uma temperatura de $60^\circ C$ até que os vapores de óxidos de nitrogênios parem de ser emitidos. Após o processo de oxidação, o material é lavado com água e secado e a oxidação é repetida até que nenhuma modificação seja observada, o que ocorre geralmente após o quarto ciclo de oxidação [8,34].

O método de Staudenmaier é uma variação do método de Brodie em que o grafite é oxidado com uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) concentrados, juntamente com clorato de potássio, mas em banho de gelo. A etapa de oxidação dura geralmente 18 horas e após esse período a mistura é colocada em água destilada e o produto da oxidação é lavado até que o pH atinja 6 [8,12].

A oxidação no método de Hummers é feita com grafite em pó e uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio [8,12,34]. O método é relativamente mais brando e mais rápido, uma vez que a temperatura não ultrapassa os $45^\circ C$ e a oxidação não dura mais do que 2 horas. Por esse motivo, o método de Hummers é atualmente o mais difundido para a obtenção do óxido de grafite como precursor da síntese do GO.

A estrutura do GO ainda é muito debatida, principalmente pela sua dependência nas variáveis de síntese, como os reagentes oxidantes escolhidos, condições de reação e fonte de grafite. Embora se costuma usar o permanganato como oxidante, a espécie ativa, na verdade, é o heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), conforme esquema de reações a seguir:



O heptóxido bimetálico é de fato mais reativo do que o tetróxido monometálico, além de ser conhecido que o Mn_2O_7 detona quando aquecido a temperaturas maiores que 55°C [34]. O Mn_2O_7 tem preferência por oxidar ligações duplas alifáticas do que ligações duplas aromáticas e esse fato tem implicações relevantes sobre a estrutura do GO [34]. A fonte de grafite mais comumente usada é o grafite em flocos, que ocorre naturalmente como um mineral, sendo assim ele contém inúmeros defeitos na sua estrutura cristalina. Se as observações de Trömel and Russ na oxidação do estireno puderem ser aplicadas ao grafite, parte da oxidação observada não é do sistema aromático, mas de alcenos isolados. No entanto, a complexidade dos flocos de grafite (Figura 5), e os defeitos que são inerentes, uma vez que os flocos vêm de fontes naturais, torna a elucidação do mecanismo de oxidação um problema muito desafiador [34].

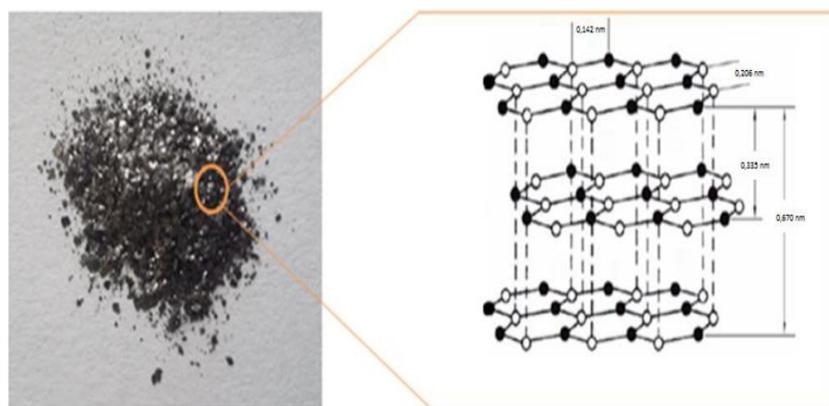


Figura 5 - Grafite em flocos e sua estrutura cristalina, com destaque para as interações de Van der Waals entre os planos gráfiticos [46].

Na Figura 6 é apresentada uma representação esquemática da síntese do GO. Primeiramente, o grafite é oxidado o que resulta, além da oxidação, no afastamento das folhas. Na segunda etapa, o óxido de grafite é esfoliado por agitação ultrassônica, o que resulta em folhas individuais de GO. Na folha de GO é destacada a presença dos grupos funcionais oxigenados

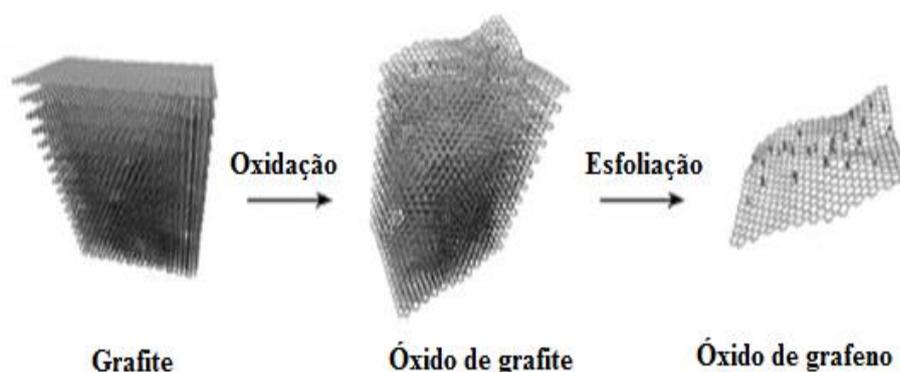


Figura 6 - Representação das etapas da síntese do GO (oxidação do grafite e esfoliação do óxido de grafite) [41].

Como consequência da oxidação, boa parte das ligações duplas conjugadas é perdida. No entanto, parte delas pode ser restaurada por meio de redução, o que acarreta na restauração da capacidade condutora do material. Assim, a conversão do GO para sua forma reduzida, o óxido de grafeno reduzido (RGO) é interessante para a potencial aplicação como camada sensotiva em sensores eletroquímicos, além de servir como forma indireta de caracterização estrutural. Existem vários métodos disponíveis para a redução do GO para o RGO, incluindo as vias química, fotoquímica, hidrotérmica, térmica ou eletroquímica [14,47,48].

A redução térmica pode ser feita mantendo a amostra sólida de GO por duas horas em forno de tubo horizontal em atmosfera de nitrogênio (N_2) a $900\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto na redução hidrotérmica uma suspensão de GO é mantida em autoclave a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas [48]. A via fotoquímica de obtenção do RGO pode ser conduzida por exposição direta do GO à radiação UV ou por combinação com um fotocatalisador como o dióxido de titânio(IV) (TiO_2) [49]. Por sua vez a via eletroquímica é feita em GO depositado sobre eletrodo usando a técnica de voltametria cíclica [50,51].

A redução por meio de agentes químicos pode ser feita com hidrazina (N_2H_4), borohidreto de sódio ($NaBH_4$), hidroxilamina (NH_2OH), ou ácido iodídrico (HI) A redução química usando hidrazina atua principalmente na redução dos grupos funcionais epóxidos presentes no plano basal da folha de GO, pois sabe-se que a hidrazina é incapaz de reduzir todos os grupos oxigenados presentes no GO. [17,24,33,41,52–54].

A Figura 7 em (a) traz uma representação em nível molecular da redução com hidrazina da folha de GO, na qual é possível observar que os grupos epóxidos são os principais grupos reduzidos. Por sua vez, em (b) é apresentada uma proposta mecanística

para a reação da hidrazina com o grupo epóxido, a qual é embasada inclusive por estudos teóricos [17,34,52,55].

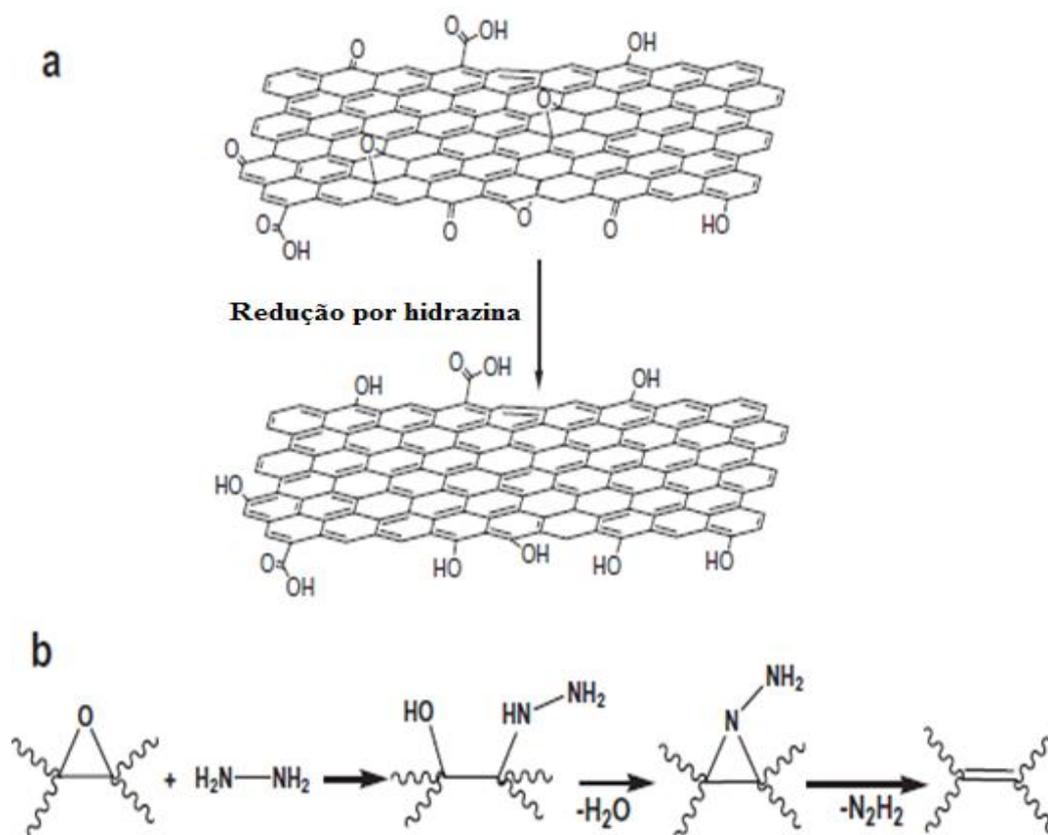


Figura 7 - (a) Representação da redução da folha de GO com hidrazina. (b) Proposta de um mecanismo para a reação da hidrazina com o grupo epóxido [17].

Dessa forma, a redução química utilizando hidrazina permite a obtenção do RGO, um material com características químicas semelhantes ao GO e, ainda assim, um material condutor. No entanto, mesmo que parte das ligações duplas conjugadas tenha sido restaurada, existe ainda um número grande de grupos oxigenados [14,17,55–57]. Então, a redução do GO é uma possibilidade interessante quando se visa a utilização desse material como sensor eletroquímico uma vez que a redução incrementa as suas propriedades elétricas ao mesmo tempo em que mantém parte dos grupos oxigenados, os quais servem de sítio de ancoragem de espécies químicas de interesse [14,20,28,33]. Para essa aplicação e muitas outras, faz-se necessária a deposição de filmes ultrafinos de GO/RGO sobre eletrodos para a construção do sensor.

2.3 - Filmes ultrafinos

2.3.1 – Filmes de Langmuir-Blodgett

Em 1774 surgiu o primeiro registro da observação de um filme fino sob a ótica científica, quando Benjamin Franklin despejou 2 mL de óleo na superfície da água (uma área de aproximadamente 4000 m²). O estudo de Benjamin Franklin era sobre o fenômeno de amortecimento ondulatório que o óleo exerce sobre a água, então mesmo que sem perceber, estava criando o conceito de camada monomolecular [58,59]. Agnes Pokels (1862 – 1935) deu uma importante contribuição para o estudo das camadas monomoleculares, criando um protótipo que atualmente é conhecido como cuba de Langmuir (Figura 8). A princípio, tratava-se de um equipamento que comprimia as moléculas de óleo dispersas sobre a superfície da água ou até mesmo para remover impurezas. Pockles ainda incrementou o equipamento, acrescentando uma maneira de medir a tensão superficial da água em um recipiente, todavia o estudo em nível molecular só foi introduzido por Irving Langmuir (1881 – 1957) [58].

Em 1932, Irving Langmuir recebeu o prêmio Nobel de química por sua contribuição científica na área de adsorção de filmes, a qual lhe permitiu formular um mecanismo cinético para a adsorção nas interfaces líquido-sólido e gás-sólido. Para Langmuir, as moléculas eram consideradas assimétricas e, portanto, apresentariam orientação preferencial sobre a superfície da água. Essa orientação está relacionada à natureza hidrofílica ou hidrofóbica das moléculas utilizadas. Langmuir sugeriu que as monocamadas formadas na superfície aquosa poderiam ser transferidas para um substrato sólido e Katherine Blodgett (1898 – 1979) foi quem realizou os experimentos de transferências, tendo os primeiros resultados publicados em 1934 e 1935. Por meio dos experimentos com monocamadas em superfície aquosa, Langmuir conseguiu estimar o comprimento das moléculas utilizadas, resultado que causou grande impacto na época [58,59].

Na segunda metade do século XX, substâncias orgânicas receberam muita atenção por parte da comunidade científica, devido à potencial aplicação em dispositivos eletrônicos e óticos. Nesse contexto de novas possibilidades para moléculas orgânicas, além do surgimento de uma linha de pesquisa interdisciplinar, métodos de processamento e produção de filmes ultrafinos foram se desenvolvendo com o intuito de aproveitar melhor as inúmeras propriedades dessas moléculas [60]. Os principais métodos

utilizados para produção de filmes ultrafinos são o método de Langmuir – Blodgett (LB), método de Langmuir – Schaefer (LS) e a técnica de automontagem [35,60,61].

O método LB é baseado na transferência de material da interface ar-água para um substrato sólido pela imersão vertical desse numa cuba de Langmuir (Figura 8). A cuba de Langmuir é um dispositivo em que moléculas de um material líquido orgânico insolúvel na subfase líquida são comprimidas e adotam uma conformação mais favorável formando uma camada monomolecular. Em seguida, um substrato sólido é imerso na cuba e o material comprimido sobre a superfície da água é depositado na superfície do substrato sólido [22]. Essa técnica permite a deposição de filmes com alto grau de organização estrutural, além do estudo de propriedades físico-químicas *in situ*, tais como potencial elétrico e pressão de superfície [58].

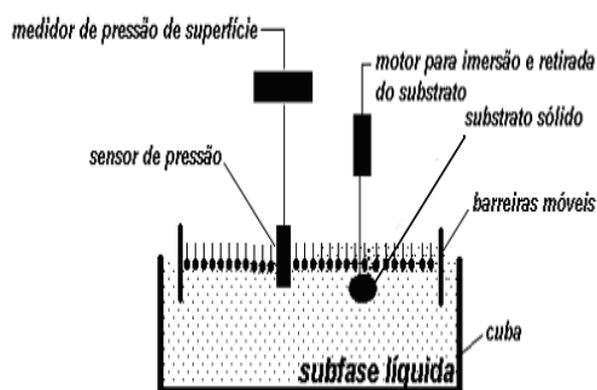


Figura 8 - Esquema de uma cuba Langmuir [61].

Inicialmente, eram utilizados materiais anfifílicos, ou seja, moléculas que apresentam uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica e essencialmente insolúveis em solventes polares. Dessa forma, quando ocorre a compressão do material as moléculas se organizam de forma que a parte polar interaja com a subfase líquida que também é polar (geralmente água) e a parte apolar é voltada para o ar [58,60,61].

Uma representação típica da formação de uma bicamada utilizando material anfifílico é apresentada na Figura 9. Em A é representado o sistema formado por água/material/ar, sendo a água (subfase líquida) com o material anfifílico espalhado sobre ela formando um filme de espessura molecular (monocamada). Na etapa B é representada a transferência da monocamada para o substrato sólido imerso verticalmente, em que a parte polar do material interage com a superfície do substrato. Na etapa C é representada a adsorção de uma segunda camada do material, em que a interação com o material

previamente adsorvido no substrato agora se dá pela parte apolar (hidrofóbica) da molécula. Por fim, em D, é apresentada a bicamada formada com mais um camada de material com sítios polares expostos para uma nova adsorção [58,60,62].

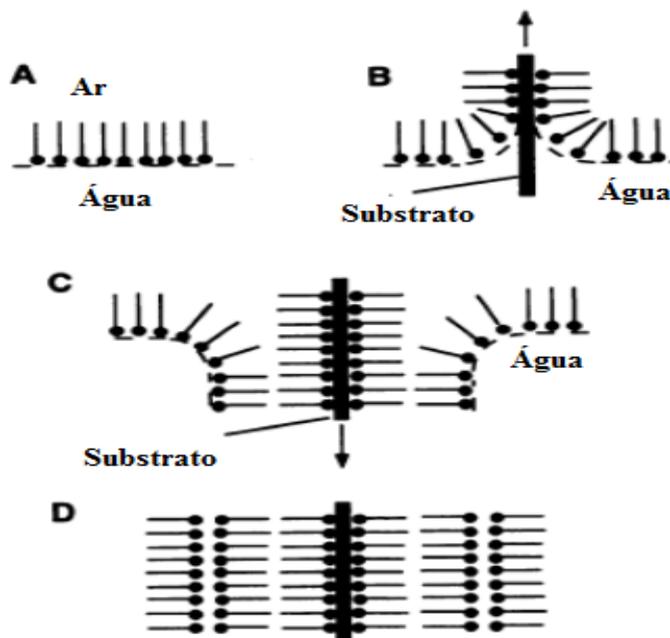


Figura 9 - Representação da formação de uma bicamada de material anfifílico [62].

As medidas de pressão e potencial superfície são fundamentais por fornecerem informações sobre a organização estrutural do filme. A definição de pressão de superfície (π) é dada como a diferença em termos de tensão superficial entre uma subfase na ausência do material (γ_0) e uma subfase com a monocamada (γ), medida por meio de um sensor de Wilhelmy (equação 5) [58]. O potencial de superfície é a diferença de potencial elétrico de superfície entre a subfase líquida coberta com a monocamada e a subfase líquida pura, determinados por meio do método do capacitor vibrante.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (5)$$

Uma isoterma de pressão de superfície típica de um material anfifílico (1,2 - dipalmitoil-sn-glicero-3-fosfatidil colina (DPPC)) é apresentada na Figura 10. A região I representa um estágio inicial anterior à compressão pelas barreiras móveis; as moléculas estão relativamente distantes umas das outras, não há interação entre elas e a pressão superficial é nula. À medida que as barreiras comprimem as moléculas, essas vão ocupando uma área menor e surge um novo estágio chamado de líquido-expandido

(região II). Com a posterior compressão, a área ocupada por molécula diminui formando arranjos moleculares em que as moléculas podem estar próximas o suficiente para se tocarem (região III). A região IV é equivalente à fase condensada ou sólida em que existe uma estrutura compacta e de tal forma que se as barreiras continuarem a comprimir a monocamada pode ocorrer a desorganização das moléculas, o colapso do filme (região V) [58,60–63].

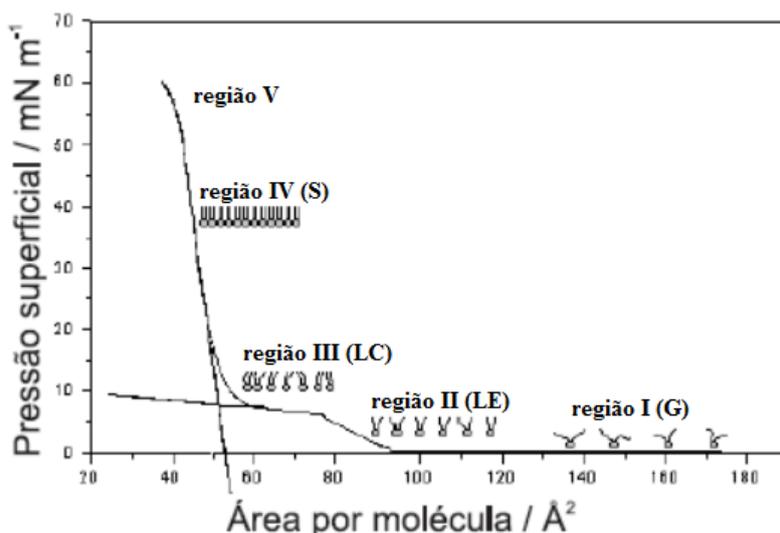


Figura 10 - Isoterma de Langmuir para o DPPC [61].

A medida de potencial de superfície (ΔV) pode ser realizada usando uma prova de Kelvin ou uma prova de capacitor vibrante. Pelo método do capacitor vibrante, o potencial é mensurado por meio de uma placa posicionada acima da subfase líquida para detectar a vibração das moléculas espalhadas, e outra placa imersa na subfase para usar o potencial da subfase como referência. A diferença de potencial (ΔV) é relacionada à presença dos dipolos permanentes do material que constituem o filme ou da dupla camada formada na interface filme/água. Um modelo muito utilizado para demonstrar essa relação é o de Demchak e Fort. De acordo com esse modelo, a monocamada é considerada um capacitor com três camadas, e cada uma destas possui uma permissividade elétrica relativa diferente (Figura 11), dessa forma o valor de ΔV é dado pela equação 2:

$$\Delta V = \frac{1}{A\epsilon_0} \left(\frac{\mu_1}{\epsilon_1} + \frac{\mu_2}{\epsilon_2} + \frac{\mu_3}{\epsilon_3} \right) + \Psi_0 \quad (6)$$

Na equação, “A” é a área média por molécula, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, enquanto ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 representam as permissividades da subfase, da região hidrofílica e

da região hidrofóbica, respectivamente. μ_1 , μ_2 e μ_3 são respectivamente as contribuições dos dipolos da subfase reorientada na interface da monocamada com a subfase, dos dipolos na interface subfase-filme e dos dipolos na interface ar-filme. Ψ_0 é o potencial da dupla camada elétrica que surge quando se formam filmes parcialmente ou totalmente ionizados [58,61].

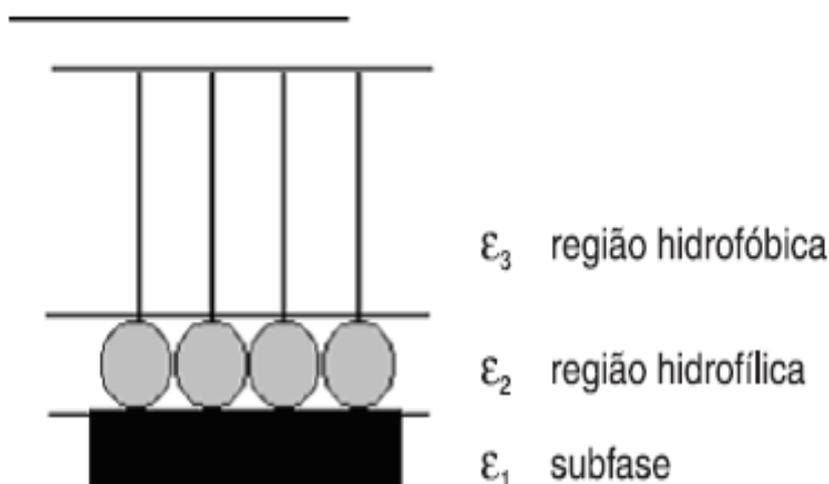


Figura 11 - Representação dos momentos dipolos de uma molécula pelo modelo de Demchack e Fort [61].

Os filmes LS também utilizam a cuba de Langmuir para formação da monocamada, embora a orientação do substrato sólido em relação à subfase seja diferente. Enquanto para a formação de um filme LB, o substrato é imerso verticalmente, nos filmes LS a imersão se dá com o substrato na horizontal. A grande desvantagem da deposição horizontal é a falta de controle da quantidade de material adsorvido na superfície do substrato sólido e, logo, não há uma garantia de que toda a superfície foi recoberta com a monocamada [58,61,64].

Embora os filmes LB e LS apresentem uma estrutura muito organizada, a utilização desses é mais voltada para o meio acadêmico: estudo de propriedades e estrutura. Isso se deve ao fato de que sua produção requer a utilização de uma cuba de Langmuir que é de custo elevado e exige a instalação de uma sala limpa. Além disso, a variedade de materiais que podem ser usados para depositar a monocamada é limitada. Os materiais geralmente usados são anfífilos, com regiões polares e apolares bem definidas em sua estrutura. Quando se utilizam materiais sem essas características, outros fatores podem acabar por dificultar a formação da monocamada [58].

2.3.2 – Filmes automontados

Os filmes automontados ou filmes LbL (do inglês layer-by-layer) são uma alternativa aos filmes LB e LS. Isso porque a técnica de automontagem é mais simples, apresenta menor custo, podendo também ter a escala de produção expandida para fins comerciais. Também permite um controle sobre a arquitetura supramolecular dos filmes. Além disso, a gama muito maior de materiais pode ser utilizados na produção de filmes automontados, já que o equilíbrio de crescimento do filme automontado é governado, na maioria dos casos, pela atração entre cargas elétricas opostas [15,58,60,64].

Além das vantagens relacionadas ao custo econômico e de praticidade, a técnica de automontagem permite o controle da espessura do filme pelo número de imersões, já que é esperado que uma mesma quantidade de material se adsorva na superfície do filme em cada ciclo de deposição. Embora inicialmente os filmes automontados tenham sido pensados e estudados apenas usando polieletrólitos, atualmente a gama de materiais utilizados é muito grande, aumentando as possibilidades de utilização desses filmes. Várias potenciais aplicações para os filmes automontados vêm sendo pesquisadas nos últimos anos, tais como: recobrimento antibacteriano e antiadesivo de superfícies com biopolímeros, células solares, camada ativa em transistores de efeito de campo, diodos orgânicos emissores de luz, membranas catalíticas, produção de cascas poliméricas para liberação de fármacos e sensores eletroquímicos [14,58,65–69].

Essa técnica foi muito difundida por Gero Decher em diversos trabalhos publicados nos anos 90 [70–72] e até hoje, mais de 20 anos depois, a pesquisa em produção de nanoestruturas pela técnica de automontagem encontra-se em pleno crescimento [58]. Em resumo, a técnica consiste na imersão de um substrato sólido, modificado quimicamente, em solução ou suspensão de materiais formados por moléculas multifuncionais, o que permite que a parte da molécula que não está ligada ao substrato fique exposta e sirva de sítio de ancoragem para uma nova camada subsequente. Essa condição permite a obtenção de filmes com multicamadas e com controle da espessura [72]. Uma representação esquemática da produção de um filme automontado de polycation e polianion é apresentada na Figura 12.

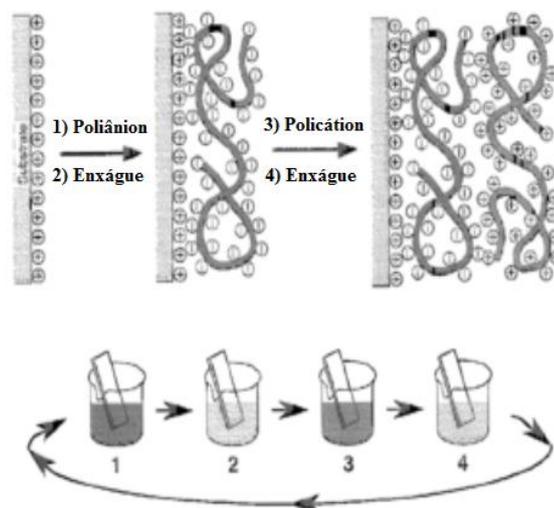


Figura 12 - Representação esquemática da produção de filmes automontados usando policação e poliânion [71].

O processo de formação de filmes automontados pode ser resumido em três etapas:

- 1° - transporte do material da solução até a superfície do substrato por meio de difusão.
- 2° - formação de um número suficiente de interações com a superfície, ocorrendo uma adsorção do polieletrólito. Esse evento é considerado rápido. Pode ocorrer difusão do material sobre uma barreira de repulsão devido ao material já adsorvido. Essa barreira aumenta com a quantidade de material já depositado e ao longo de novas deposições, com os sítios ocupados e essa repulsão atuando, a superfície do filme tende a atingir uma saturação.
- 3° - relaxação da camada adsorvida (processo mais lento). Esse processo se refere ao movimento de segmentos da cadeia do polieletrólito e a fricção associada. Para polieletrólitos, a fricção está relacionada à formação e quebra de pares iônicos entre grupos carregados na cadeia e sítios na superfície [58,60,73,74].

No primeiro momento, o material irá se difundir pela solução e se fixar na superfície do substrato, no segundo momento ocorre então uma neutralização da carga elétrica presente na superfície do substrato. No entanto, a neutralização das cargas da superfície não é o único fenômeno presente, já que parte das cargas elétricas presentes na camada precisa estar exposta para permitir a deposição de uma nova camada. Para que isso ocorra, acontece uma supercompensação de cargas pela inversão do sinal da carga líquida inicial do substrato [75,76]. A adsorção continua até ocorrer a saturação da camada, já que a repulsão entre as cargas elétricas do material adsorvido e aquelas presentes na solução impedem novas adsorções [58,60]. No terceiro, a camada adsorvida passa por uma

relaxação por meio da modificação da conformação das moléculas que formam a camada, o que pode explicar a interpenetração de cadeias de polieletrólitos [58,60,77,78].

A formação das multicamadas nos filmes automontados é influenciada por vários fatores que precisam ser controlados para se escolher as melhores condições de deposição bem como buscar uma maior homogeneidade dos filmes. A concentração dos materiais, a força iônica, o pH, a constante dielétrica do solvente das soluções de deposição, o tipo de sal, as propriedades intrínsecas do material utilizado, o tempo de deposição, a massa molecular dos poli-íons são exemplos de parâmetros a serem considerados na formação de um filme automontado e que influenciam diretamente na propriedade que pode ser considerada a mais importante: a espessura do filme [58,77]. Devido à grande importância das interações eletrostáticas, adsorção de polieletrólitos depende fortemente de parâmetros eletrostáticos, como a superfície de carga e a carga do polímero, os quais dependem do pH e da força iônica. Cabe destacar também a influência do enxágue do filme com solvente adequado após a deposição de material sobre o substrato. O enxágue visa retirar o material que está fracamente adsorvido, pois do contrário há uma perda na qualidade do filme, uma superfície heterogênea e fraca adesão do material ao substrato [79–82].

Embora a principal explicação para a união e estabilidade das camadas aborde apenas a interação eletrostática entre cargas opostas, outros tipos de interações como ligações hidrogênio, forças de London ou mesmo ligações covalentes podem igualmente atuar. Todas essas formas de interação contribuem em maior menor grau para a formação e estabilidade das camadas [2,14,58,60,83]. Assim, a formação de filmes pela técnica de automontagem não é exclusividade de polieletrólitos, o que gera a possibilidade de uso de outros materiais como nanopartículas, ácidos e bases de Lewis, materiais com ligações bioespecíficas (avidina-biotina, antígeno-anticorpo) e o próprio GO que apresenta vários sítios para ligação hidrogênio, além de apresentar um caráter aniônico [2,15,58].

No trabalho de R.S. Pontes e colabores (1999) foram apresentados os resultados de um estudo sobre a cinética de adsorção em filmes automontados que mostram, entre outros pontos, a influência da etapa de enxágue entre as imersões do substrato nas soluções de deposição, além de discutir um paradigma da técnica de automontagem que é o fato de que para polieletrólitos o processo é autolimitante. Ou seja, a adsorção do polieletrólito cessa depois que todos os sítios de interação estão saturados, pois a cada camada adsorvida ocorre o aumento da repulsão eletrostática entre o material adsorvido e o material em solução o que ao longo de várias adsorções leva a saturação do filme e

impedimento de novas adsorções [79]. Processos não autolimitantes somente ocorrem quando o sistema está fora do equilíbrio, ou seja, quando a velocidade de adsorção é maior do que a velocidade de dessorção. Uma deposição fora do equilíbrio pode ser feita por meio de tempos mais curtos de imersão do substrato sólido na solução de deposição. Com tempos mais curtos de imersão menor número de moléculas de água adsorvem durante a deposição de material, o que deixa mais sítios de interação livres para novas adsorções, além de que ocorre uma maior número de etapas de enxágue e secagem o que faz com que mais moléculas de água sejam retiradas. [79,80,83,84]. No referido estudo, foram depositados filmes de polianilina base esmeraldina (PANi-EB), que é um polímero neutro e cujas cadeias interagem por ligações hidrogênio, sendo essa a força motriz de formação dos filmes. Ou seja, a estrutura do filme não se trata mais de uma bicamada formada de policação e poliânion, mas de um polímero neutro sobre ele mesmo [83,85].

Na Figura 13 é apresentada a curva de cinética de adsorção de PANi-EB em substrato de vidro obtida por R.S. Pontes e colaboradores. Como pode ser observado, a curva (b) - tempo de imersão de 2 min e sem etapa de enxágue - não se mostra como um processo autolimitante, pois apresenta um crescimento linear maior do que as demais curvas, embora como já foi dito, os filmes quando depositados sem a etapa de enxágue não apresentam boa qualidade. O tempo de imersão e, conseqüentemente, o número de imersões do substrato nas soluções de deposição é fator de grande relevância para a formação dos filmes. A curva (a) - tempo de imersão de 2 min e com etapa de enxágue - apresenta maior quantidade de material depositado do que na situação apresentada na curva (c) - tempo de imersão de 20 min e com etapa de enxágue, o que mostra a importância do número de imersões. Cabe também destacar a importância do tempo de imersão, uma vez que na curva (c) é mostrado que após 20 min de imersão do substrato a quantidade de material depositado foi a mesma daquele depositado após 8 min. Embora os filmes da curva (a) aparentem uma tendência à saturação, a taxa de crescimento após 20 minutos é aproximadamente constante [60,79,80].

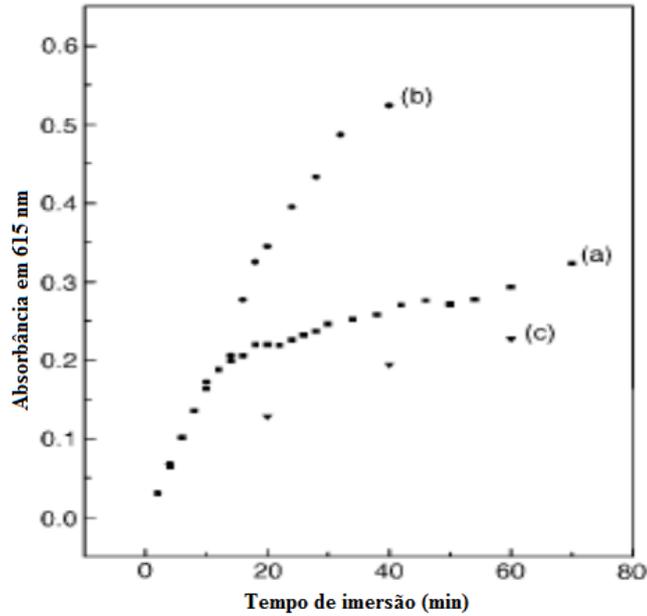


Figura 13 - Gráfico da cinética de adsorção for PANi-EB em substrato de vidro; a) tempo de imersão de 2 min com enxágue b) tempo de imersão de 2 min, sem enxágue c) tempo de imersão de 20 min, com enxágue [79].

A força iônica das soluções de deposição também é um parâmetro que necessita ser controlado já que uma força iônica muito alta pode atrapalhar a deposição por inviabilizar o aumento da entropia que, do ponto de vista termodinâmico, é fundamental para a espontaneidade da adsorção dos filmes.

Do ponto de vista termodinâmico, a formação das camadas em filmes automontados é claramente espontânea ($\Delta G < 0$), porém a entalpia envolvida no processo de adsorção do material no substrato e nas moléculas já adsorvidas é relativamente baixa e positiva [60,70]. A explicação termodinâmica para a formação das camadas de polieletrólitos, então, passa a considerar outros fatores como o grande número de sítios de ligações presentes na cadeia e não a energia envolvida na interação. Embora a energia da interação seja baixa, proporcional a kT , onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, a estabilidade das camadas de polieletrólitos se deve ao grande número de sítios de interação ao longo da cadeia polimérica. [78]. Pode também ser explicado por um mecanismo de troca iônica na superfície do filme que está exposta à solução, os contra íons da superfície são expulsos quando as cadeias do polieletrólito de carga contrária se aproximam, o que provoca o aumento da entropia total. Tal processo pode ser revertido caso a força iônica da solução seja muito alta [73]. Um estudo com filmes de poli(o-metoxianilina) e poli(ácido vinil sulfônico) mostra experimentalmente que o mecanismo

de adsorção do material no filme é envolve três tipos de interação: ligações hidrogênio, forças de Van der Waals e interação iônica, além de mostrar que a formação do filme leva a um aumento da entropia total e, conseqüentemente, uma diminuição da energia livre [83].

Uma hipótese a ser estudada nesse trabalho é a possibilidade das bicamadas dos filmes automontados estarem ligadas por ligação coordenada entre os íons dos metais de transição e os grupos oxigenados das camadas de GO ou RGO. Park *et al.* em seu trabalho, embora não seja de fato sobre filmes automontados, estuda a interação entre folhas de GO e íon metálicos bivalentes e traz evidências da coordenação dos íons metálicos Mg^{2+} e Ca^{2+} nos grupos oxigenados das folhas de GO, principalmente nos grupos carboxila e epóxido, além de mostrar que isso trouxe uma melhora nas propriedades mecânicas [40].

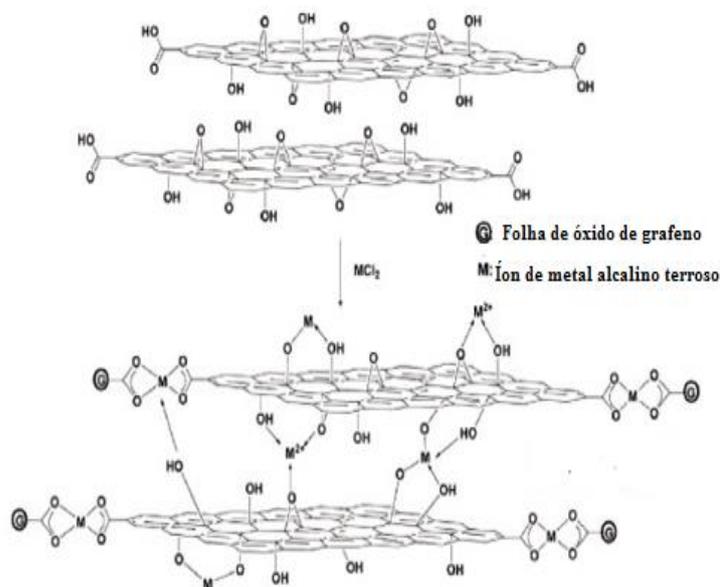


Figura 14 - Modelo de folha GO coordenando com cátion bivalente de metal alcalino terroso [40].

Um estudo na mesma área foi realizado por Yamada *et al.*, onde se investigou a coordenação de folhas de grafeno tratada com amônia e diversos íons metálicos alcalinos, alcalino terrosos e de transição. Nesse estudo também é mostrado que os íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} têm forte interação com o grafeno tratado com amônia em vários sítios oxigenados e mais forte ainda nos nitrogenados. Os autores associam isso ao fato de que esses cátions são ácidos médio-duros e os grupos nitrogenados (piridinas e anilina) são bases médio-duras. Um resultado interessante desse trabalho vem de um estudo teórico que mostra que

a ligação de N-Ni é mais favorável que a ligação N-Co, o que explica a forte estabilidade térmica apresentada pelas amostras que continham o grafeno tratado com amônia e Níquel [45].

Uma outra possível hipótese a ser avaliada quanto ao papel do íon metálico na formação do filme ultrafino é que este não participe da estrutura final, porém atue mediando a deposição do material sobre o substrato. Ou seja, que a formação do filme seja constituída apenas de folhas de GO e que o íon metálico favoreça a deposição diminuindo a repulsão entre as cargas elétricas por meio de uma blindagem. Dessa forma a estrutura do filme seria baseada em ligação de hidrogênio entre os grupos oxigenados da folha de GO, caso semelhante aos filmes de PANi [79,80]. Considerando esse contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a estrutura e composição dos filmes bem como o mecanismo de deposição e o papel de íons metálicos neste processo.

3 – Objetivos

O objetivo geral dessa dissertação é estudar a deposição de filmes automontados de óxido de grafeno (GO) mediada por íons de metais de transição como o Ni^{2+} e o Co^{2+} e, com o auxílio de diferentes métodos espectroscópicos e de eletroquímica, propor um mecanismo para formação desses filmes. Os objetivos específicos são:

- i) monitorar por espectroscopia de absorção UV-vis a massa de GO adsorvida em função da deposição realizada com e sem a mediação dos íons metálicos;
- ii) caracterizar a estrutura dos filmes por espectroscopias de absorção UV-vis, espalhamento Raman, fotoeletrônica de raio X (XPS) e fluorescência de raio X para inferir sobre a composição e as interações intermoleculares estabelecidas entre os materiais;
- iii) avaliar com voltametria cíclica o comportamento eletroquímico de um par redox modelo (ferri/ferrocianeto) empregando-se eletrodos de vidro condutor modificados com filmes automontados de GO depositados com e sem mediação dos íons metálicos.

4 – Materiais e Métodos

4.1 – Materiais

As soluções de deposição foram preparadas com: hidrocloreto de poli(dialildimetil amônio) - PDAC (M_w 450.000 $g.mol^{-1}$), $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $CoCl_2.H_2O$ e 3-mercaptopropano sulfonato de sódio (3-MPS), todos da Sigma-Aldrich Brasil. Para a caracterização eletroquímica dos filmes foram empregados KCl e $K_3[Fe(CN)_6]$, também da Sigma-Aldrich. Todos esses materiais foram usados assim como recebidos e sem purificação adicional. A amostra de GO preparada segundo procedimentos da literatura [14,46,86] foi fornecida pelo Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais do IQ-UnB (LabPolN). A redução química dos filmes foi realizada com solução aquosa de hidrazina (25%, Vetec). Para as deposições, foram empregadas as seguintes soluções e suspensões: $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ (10 $g.L^{-1}$ de Ni^{2+} , pH = 3 e pH = 7) e $CoCl_2.H_2O$ (10 $g.L^{-1}$ de Co^{2+} , pH = 3 e pH = 7); PDAC (1 $g.L^{-1}$, pH = 9) e GO (0,2 $g.L^{-1}$, pH = 7, pH = 3 e pH = 11). Dependendo do tipo de filme depositado, a etapa de enxágue foi realizada com água ultrapura (pH = 5,5) ou solução de ácido clorídrico (pH = 3). Água ultrapura (resistividade: 18 Mohm.cm) produzida por um purificador Milli-Q da MilliPore foi utilizada no preparo de todas as soluções e suspensões de deposição, assim como nos procedimentos de limpeza dos substratos.

Os filmes foram depositados sobre diferentes tipos de substratos sólidos: quartzo (formato circular, diâmetro 1 cm); vidro óptico BK7 e vidro condutor tipo ITO (resistividade: 15 ohm.cm) (formato retangular, 1 cm x 2,5 cm x 0,1 cm); silício (intrínseco, corte direção 100, 1 cm^2); e microeletrodos interdigitados de ouro (50 pares de dígitos, 10 μm de espaçamento). Os microeletrodos de ouro foram fornecidos pelo Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP.

4.2 – Métodos

4.2.1. Limpeza dos Substratos

Previamente à deposição, os substratos foram devidamente limpos segundo procedimentos da literatura [15, 24], descritos a seguir. Os substratos de vidro, quartzo e silício foram deixados imersos em solução “piranha” (H_2SO_4 : H_2O_2 , 3:1 v/v) até que a efervescência acabasse e, depois, enxaguados com água ultrapura. Posteriormente, os substratos foram mantidos imersos por 30 minutos em solução RCA (H_2O : H_2O_2 : NH_4OH , 5;1;1, v/v) aquecida a 70°C e, depois, enxaguados com água ultra pura novamente. Por fim, os substratos foram mantidos imersos em água ultrapura e armazenados em geladeira até a deposição dos filmes. Os substratos de ITO foram primeiramente imersos em solução diluída de detergente e mantidos assim em banho de ultrassom por 20 min. Depois, os substratos foram enxaguados com água ultrapura e submetidos a um segundo ciclo de banho de ultrassom, imersos apenas em água ultrapura. Ao término das etapas, os substratos foram armazenados em água ultrapura, na geladeira. Os microeletrodos de ouro foram funcionalizados com grupos $-\text{SO}_3^-$ após imersão por 18h em solução aquosa de 3-MPS (1 mmol.L^{-1}). Após este período, os microeletrodos foram enxaguados com água ultrapura, secados com ar comprimido e armazenados a seco e temperatura ambiente.

4.2.2. Deposição dos Filmes

O arranjo experimental para deposição por automontagem de todos os tipos de filmes consistiu de béqueres (20 mL) com as soluções/suspensões de deposição, um béquer maior (250 mL) com solução de enxágue mantida sob agitação magnética vigorosa e um compressor de ar para a secagem das amostras após cada ciclo de imersão/enxágue. As deposições foram realizadas em temperatura ambiente (25°C).

Na Figura 15 é apresentada uma ilustração esquemática da sequência de imersões realizadas para deposição dos filmes. A sequência (a) da Figura 15 ilustra a deposição da pré-bicamada. Todos os substratos foram submetidos a essa etapa com a finalidade de aumentar o número de sítios de adsorção no substrato e favorecer a deposição do filme de interesse. Inicialmente, o substrato limpo é mantido imerso na solução de PDAC por 3 min., depois é enxaguado por 20 s. com água ultrapura e secado com jato de ar

comprimido. Depois, etapas idênticas são repetidas com a suspensão de GO e, ao término do ciclo, o substrato é modificado com uma pré-bicamada PDAC/GO.

Os efeitos dos íons M^{2+} (Ni^{2+} e Co^{2+}) e da condição de deposição (antes e depois do equilíbrio) foram avaliados com tipos diferentes de filmes. Foram depositados filmes por imersões sucessivas do substrato apenas na suspensão de GO ($(GO)_{n,eq}$ e $(GO)_{n,feq}$) (Figura 1c) ou por imersões intercaladas na solução do íon metálico e na suspensão de GO ($(M^{2+}/GO)_{n,eq}$ e $(M^{2+}/GO)_{n,feq}$) (Figura 1b). Além disso, a deposição desses dois tipos de filmes foi realizada com dois tempos distintos de imersão do substrato na suspensão de GO. Foram escolhidos os tempos de imersão de 30 s, fora do equilíbrio (feq) e 3 minutos, depois do equilíbrio (eq). O tempo de imersão do substrato na solução de íon metálico foi fixado em 3 minutos e o tempo de enxágue foi de 20 s para a deposição de ambos os tipos de filmes. Para o nome das amostras, o subscrito “n” representa o número de imersões do substrato na solução/suspensão do respectivo material enquanto os subscritos “feq” e “eq” representam as condições de deposição, antes do equilíbrio e depois do equilíbrio (com referência ao GO), respectivamente.

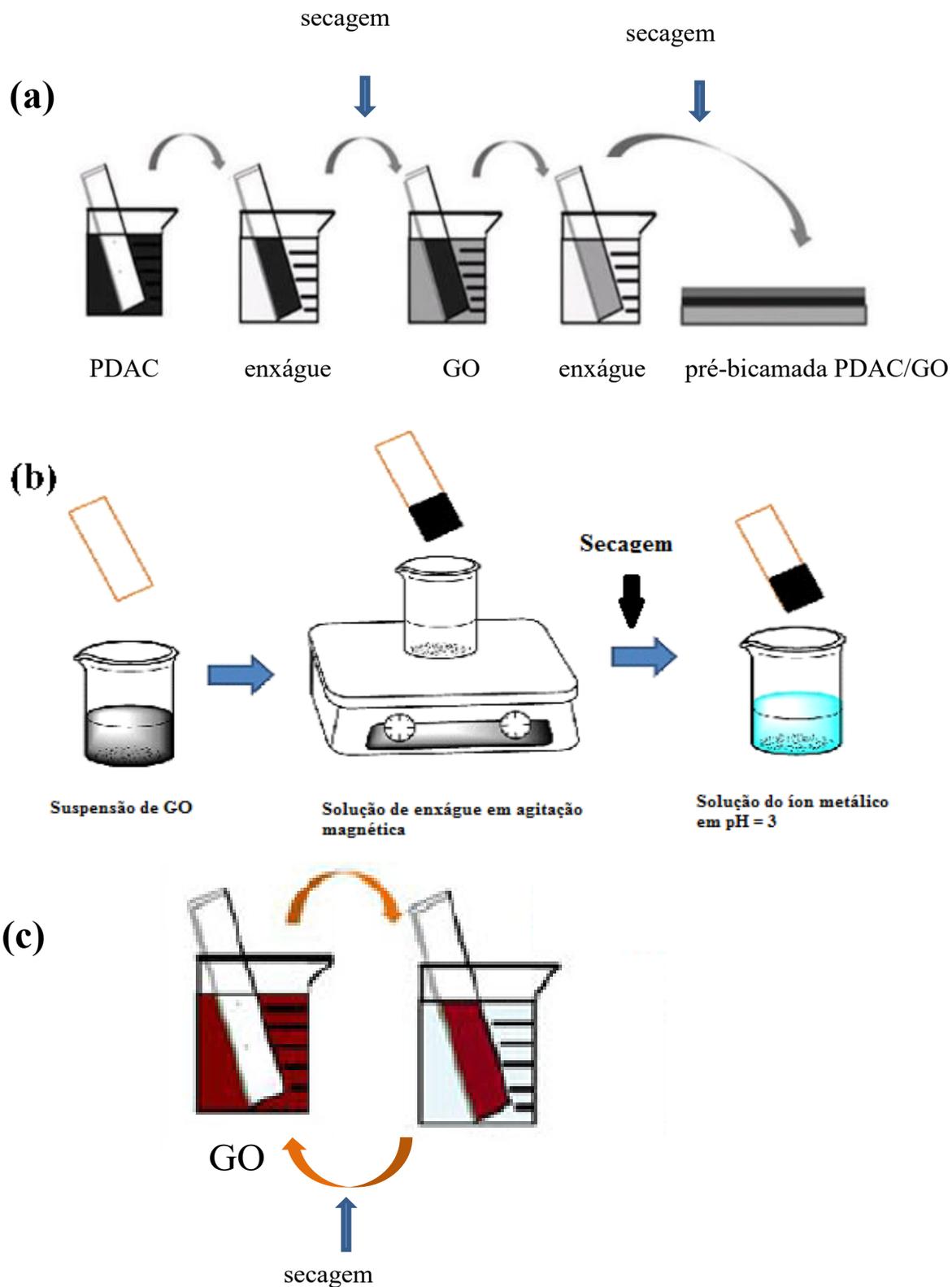


Figura 15 - Esquema de deposição por automontagem de filmes M^{2+}/GO (a) Sequência de deposição da pré-bicamada (b) Sequência de deposição de filme $(M^{2+}/GO)_n$ e (c) Sequência de deposição de filme $(GO)_n$

4.2.2 – Redução dos filmes

A redução da fase GO para RGO foi conduzida por método químico com solução de hidrazina e por método fotoquímico com radiação UV. No método químico, os filmes foram mantidos imersos em solução de hidrazina 10% (v/v) a 70°C por 10 minutos. Após este tratamento os filmes foram removidos da solução de hidrazina, enxaguados com água ultrapura e secados com ar comprimido. No método fotoquímico, os filmes foram expostos à radiação UV fornecida por duas lâmpadas Osram 8 W, 254 nm, montadas em uma câmara fechada feita em laboratório, cuja imagem é apresentada na Figura 2. O substrato com o filme é colocado em uma placa de Petri no centro da câmara. Os filmes foram submetidos a diferentes tempos de irradiação.



Figura 16. Imagem da câmara para redução fotoquímica.

4.2.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes

A deposição dos filmes sobre substrato de quartzo foi monitorada por espectroscopia de absorção UV-Vis (Varian Cary 5000). A cada determinado número de imersões do substrato na suspensão de GO foi obtido um espectro de absorção do substrato + filme. As absorbâncias das bandas em 250 nm e 300 nm devidas às transições eletrônicas no GO foram então colocadas em gráfico em função do número de imersões. A espectroscopia de absorção UV-vis também foi empregada para avaliar a eficiência da redução via métodos químico (com hidrazina) e fotoquímico (com radiação UV).

Os filmes depositados em substratos de vidro e quartzo foram caracterizados com um espectrômetro micro-Raman Jobin Yvon modelo T64000 com excitação em 514 nm. A caracterização estrutural dos filmes (depositados sobre silício) foi complementada com análise por espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS) num instrumento Specs XPS (analisador hemisférico de energia PHOIBOS 100/150), localizado no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF-RJ).

A morfologia e a composição dos filmes depositados sobre vidro foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, MEV EDS (Jeol JSM – 7001F) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da UnB. O substrato com o filme foi cortado em tamanho aproximado de 1 cm², fixado sobre o porta amostras com fita adesiva de carbono e metalizado com uma fina camada de ouro.

4.2.4 - Caracterização das Propriedades Elétricas

A resistência elétrica dos filmes depositados sobre microeletrodos interdigitados foi medida com um multímetro digital (Minipa, modelo ET1005). A Figura 17 mostra uma fotografia do arranjo experimental com o filme depositado sobre o eletrodo e conectado ao multímetro. Os filmes foram depositados utilizando suspensão de GO em pH = 3. As medidas foram realizadas em filmes antes e após redução, química e fotoquímica. Apenas a redução fotoquímica foi monitorada com medições da resistência do filme depositado sobre o microeletrodo após tempos crescentes (a cada 10 min) de exposição à radiação UV, até 2h.

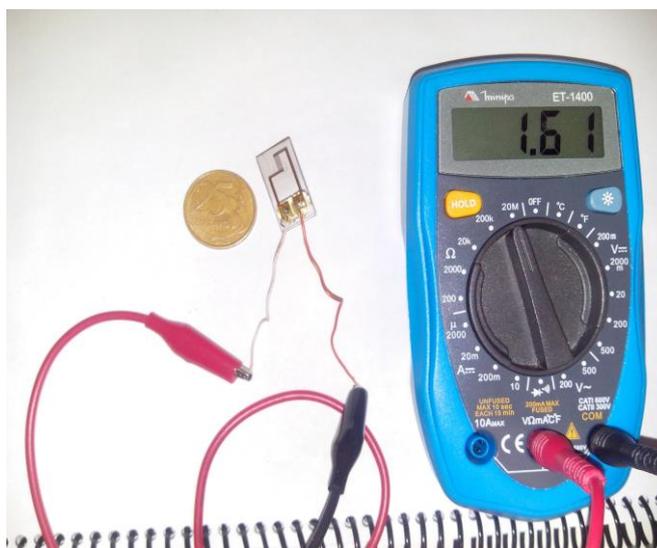


Figura 17 - Imagem do arranjo experimental para determinação da resistência elétrica dos filmes

4.2.5 - Caracterização das propriedades eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas dos filmes foram avaliadas por voltametria cíclica. Os experimentos foram conduzidos com um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm) numa célula eletroquímica (50 mL) de três eletrodos, com um eletrodo Ag/AgCl como referência, um fio de Pt como contra eletrodo e o substrato de ITO (sem e com filme de GO) como eletrodo de trabalho. Em todos os experimentos foi empregada uma solução de KCl 1,0 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte, e os filmes utilizados foram depositados usando suspensão de GO em pH = 3.

O primeiro experimento realizado teve por objetivo determinar a janela de potencial de trabalho e a estabilidade eletroquímica dos filmes de GO. Para essa finalidade, os filmes de GO depositados sobre o substrato de ITO foram submetidos a ciclos sucessivos de varredura do potencial, apenas na solução do eletrólito (50 mL), entre +1,5 V e -1,0 V, à taxa de varredura de 100 mV.s⁻¹.

No segundo experimento, foi estudado o comportamento eletroquímico de um par redox modelo, o ferri/ferrocianeto, Fe(CN)^{3-/4-}, em função do tipo de filme de GO depositado sobre o substrato de ITO. As informações obtidas servem como base para entender o comportamento eletroquímico dos filmes em função das diferentes deposições. Foram determinados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação quasi-reversível do par redox (50 mL de solução K₃[Fe(CN)₆], 5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ em KCl 1,0 mol.L⁻¹), como a taxa de transferência eletrônica heterogênea, potencial formal de redução, além da área eletroativa dos eletrodos. O experimento consistiu em obter voltamogramas cíclicos na faixa típica do par redox (+0,6 V a -0,1 V) em diferentes taxas de varredura do potencial (20, 50, 100, 150 e 200 mV.s⁻¹).

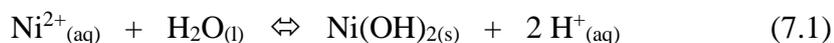
5 – Resultados

5.1 – Deposição dos Filmes

5.1.1 – Deposição dos filmes (M²⁺/GO)_{n,eq}

A deposição dos filmes (Co²⁺/GO)_{eq} e (Ni²⁺/GO)_{eq} sobre substrato de quartzo foi monitorada por espectroscopia UV-Vis. Para os dois íons, a deposição foi conduzida com soluções dos íons metálicos e suspensão de GO em dois pHs diferentes, pH = 7 e pH = 3. Esse experimento teve como objetivo simular dois modos distintos de adsorção,

iônico/eletrostático (pH = 7) e coordenação (pH = 3), uma vez que em pH ácido a hidrólise dos íons metálicos é evitada, deslocando o equilíbrio para a forma de íons livres em solução, conforme mostram as equações químicas a seguir:



Na Figura 18 são apresentados os espectros de absorção UV-vis do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado com número variado de imersões do substrato de quartzo nas suspensões de deposição, em pH = 7 e pH = 3. É possível notar que os espectros para diferentes bicamadas são muito similares e apresentam duas bandas em comprimentos de onda próximos, no gráfico do filme feito em pH = 7 as bandas estão em 225 nm e 300 nm, enquanto no filme feito em pH = 3 as bandas estão em 242 e 310 nm, essas bandas são referentes às transições eletrônicas características do GO. A primeira banda aparece no espectro em valores abaixo de 250 nm, e se refere à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos C=C e a segunda, em 300 nm, é atribuída à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ em C=O [14,87]. Além disso, conforme os gráficos inseridos em cada conjunto de espectros, o aumento da absorção nesses comprimentos de onda é proporcional ao número de imersões, ou seja, a massa de GO adsorvida aumenta com o número de imersões. Além disso, a massa adsorvida de GO é maior em pH ácido.

Na Figura 19 são apresentados os espectros de absorção UV-vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado com número variado de imersões do substrato de quartzo nas suspensões de deposição, em pH = 7 e pH = 3. A aparência dos espectros é a mesma daqueles obtidos para o filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$, com as transições típicas do GO. Também se observa que a massa adsorvida de GO é maior no filme depositado com suspensões em pH = 3. Entretanto, a quantidade de GO adsorvido no filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ é maior que nos filmes $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{10}$, em ambos os pHs.

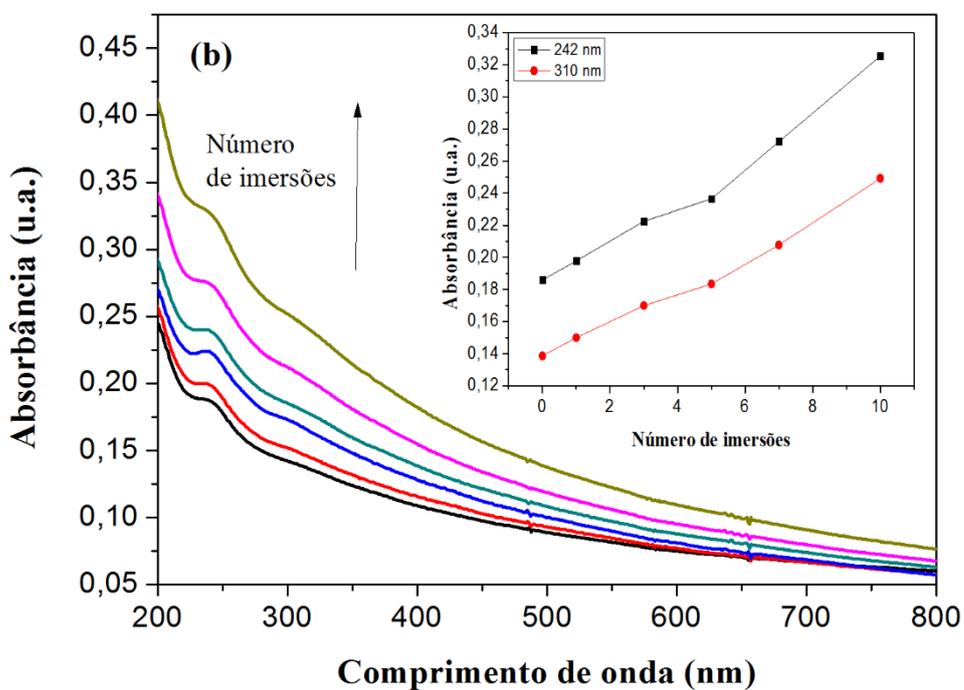
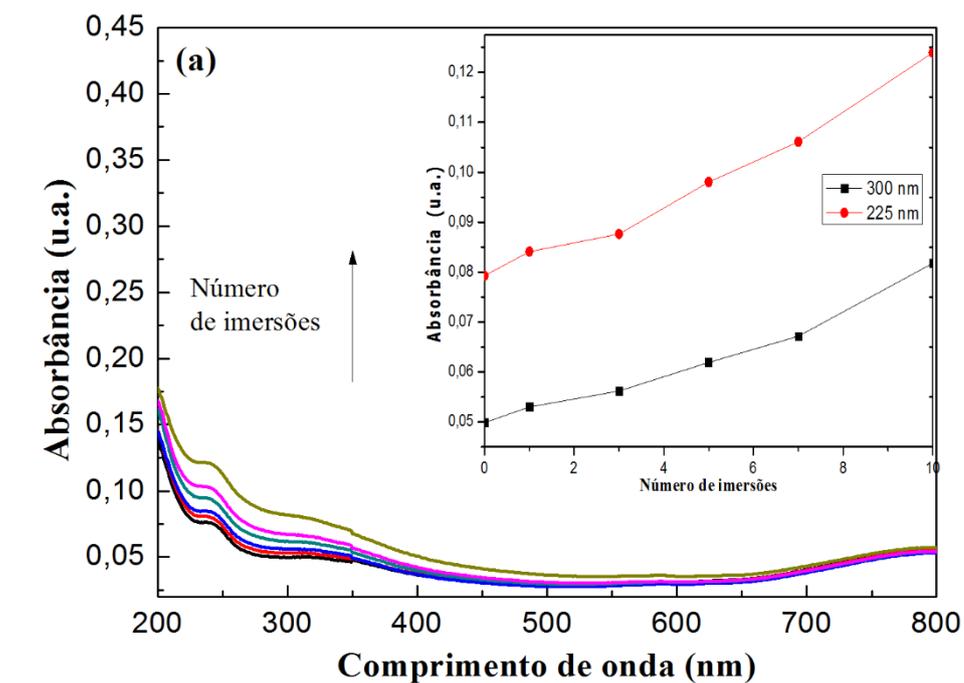


Figura 18 - Espectros de absorção UV-Vis do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado sobre quartzo em função do número de imersões nas suspensões em pH = 7 (a) e pH 3 (b)

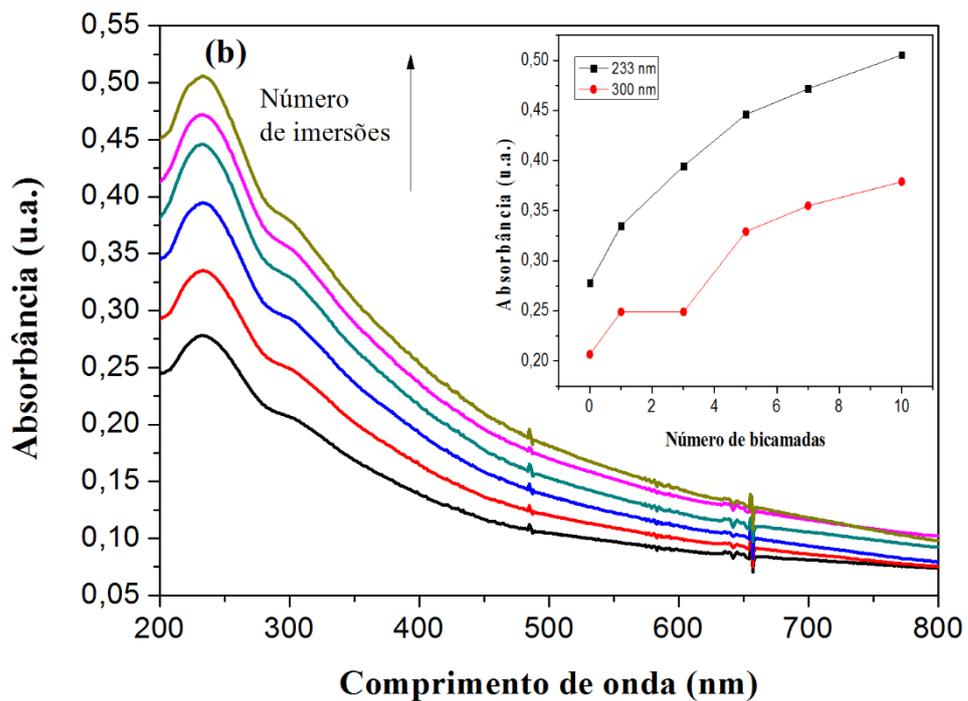
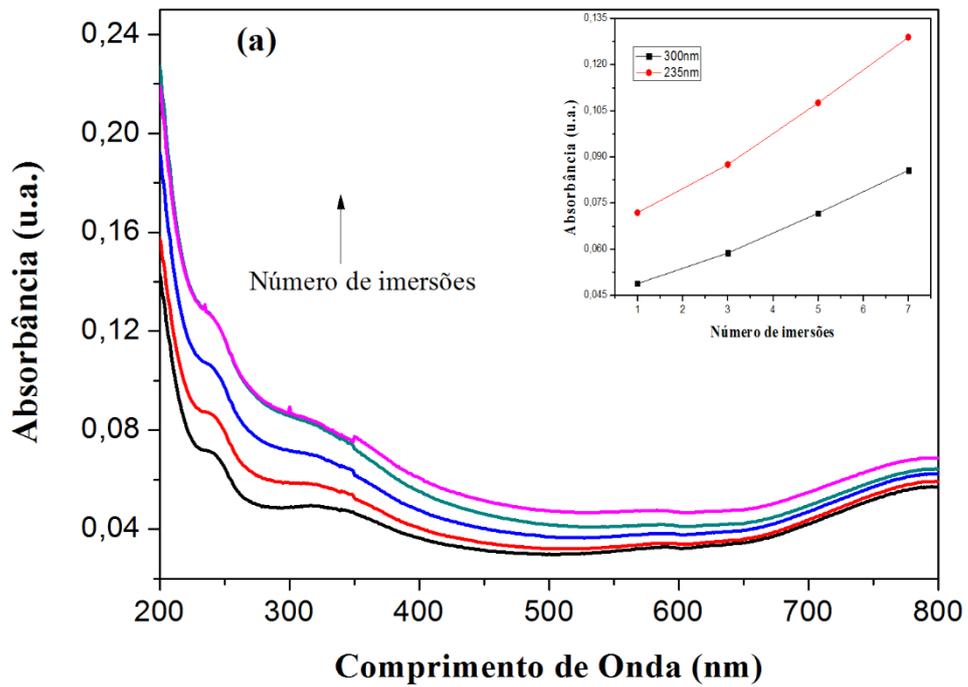


Figura 19 - Espectros de absorção UV-vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ depositado sobre quartzo em função do número de imersões nas suspensões em pH = 7 (a) e pH 3 (b)

A eficiência da adsorção dos materiais ao substrato em pH = 3 pode ser associada à disponibilidade maior do cátion metálico em solução, já que nesse pH o hidróxido insolúvel não é formado. Além disso, o meio ácido favorece a interação entre os grupos oxigenados da folha de GO e os íons metálicos, via coordenação. Considerando esses resultados a partir de então a solução de íon metálico foi utilizada sempre em pH = 3. Entretanto, os dados de XPS e MEV-EDX, apresentados posteriormente, mostram que a composição de ambos os tipos de filmes é ausente de Co^{2+} ou Ni^{2+} . Logo, descarta-se a possibilidade do íon metálico unir as folhas de GO no filme.

Na Figura 20 são apresentados os espectros XPS de uma amostra controle de GO e do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$. Os espectros da Figura 20 (a), (b) e (c)) para as diferentes amostras têm aparência quase que idêntica, com a presença apenas dos elementos carbono (C 1s, 284,7 eV) e oxigênio (O 1s, 532 eV). A Tabela 1 mostra que a razão C/O é diferente nas três amostras: 1,90 para o controle (apenas GO); 2,68 para $(\text{Co}/\text{GO})_{10,\text{eq}}$ e 2,97 para $(\text{Ni}/\text{GO})_{10,\text{eq}}$. O aumento dessa razão com a deposição do filme pode ser atribuído à eliminação parcial de moléculas de água, que será abordada mais adiante. Os espectros de alta resolução para os elementos carbono e oxigênio são apresentados na Figura 21 e na Figura 22. De acordo com a deconvolução das curvas para as três amostras, os átomos de carbono estão envolvidos em pelo menos três tipos de funções orgânicas: hidrocarboneto (ligação C-C, 284,7 eV); álcool, éter, epóxido (ligação C-O, 286,6 eV); e aldeído, ácido carboxílico e cetona (ligação C=O, 288,5 eV). Nota-se que a estrutura do GO se apresenta pouco oxidada, uma vez que a área do pico relativo à ligação C=C é muito maior do que àqueles referentes aos demais grupos funcionais. Também é possível notar que os grupos funcionais carbonilados estão presentes em menor quantidade, uma vez que o pico de C=O é menor do que as demais, conforme é apresentado nos espectros de alta resolução de oxigênio, apresentado na Figura 22, em que o pico referente ao grupo C=O é menor do que os demais.

Tabela 1 - Composição elementar da amostra de GO e dos filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ em pH = 3

| GO | | $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | | $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | |
|----------|-------------|---|-------------|---|-------------|
| Elemento | Porcentagem | Elemento | Porcentagem | Elemento | Porcentagem |
| C | 65,63% | C | 74,79% | C | 72,90% |
| O | 34,37% | O | 25,21% | O | 27,10% |

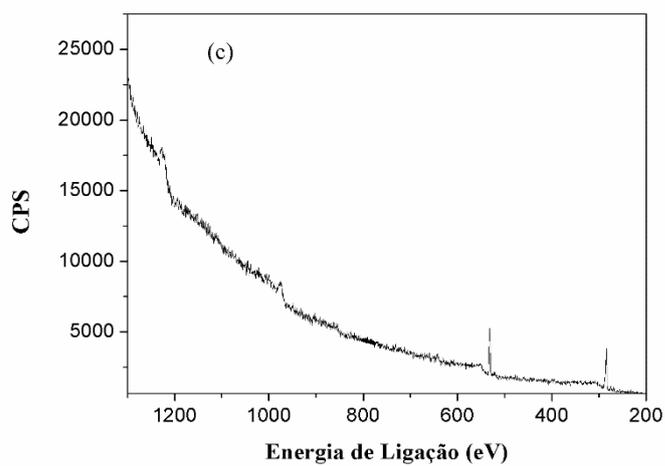
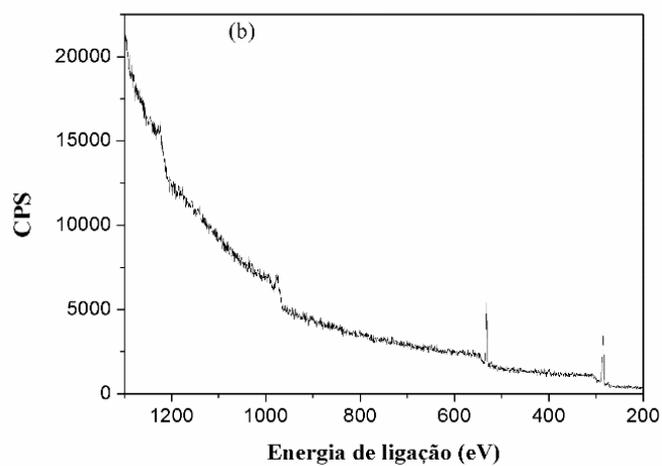
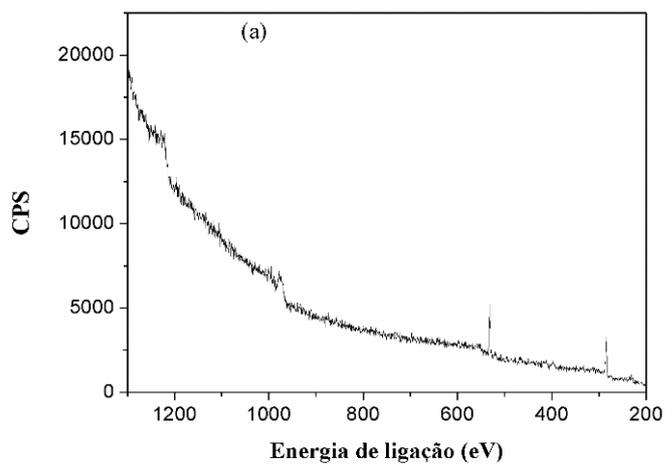


Figura 20 – Espectro de XPS (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

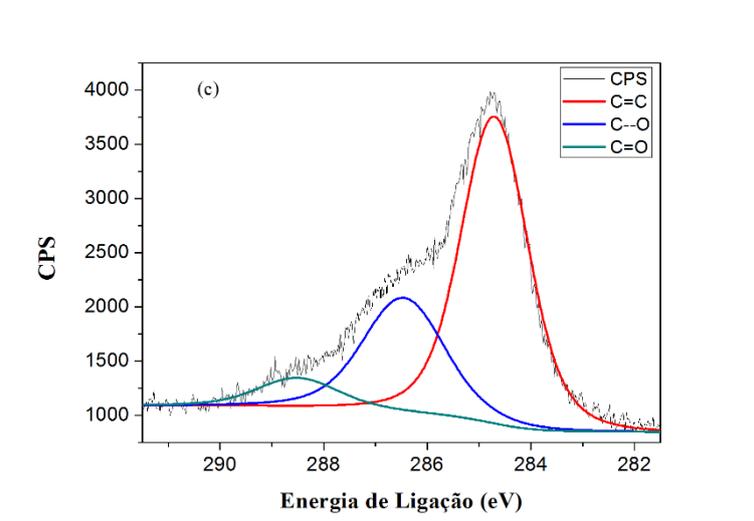
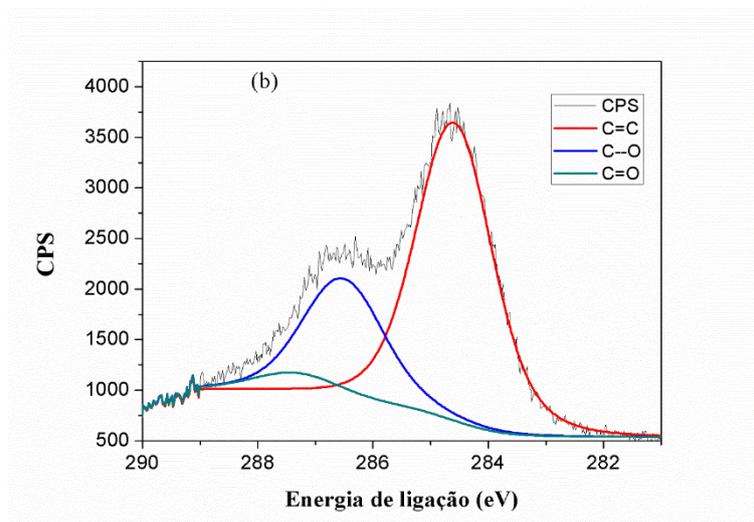
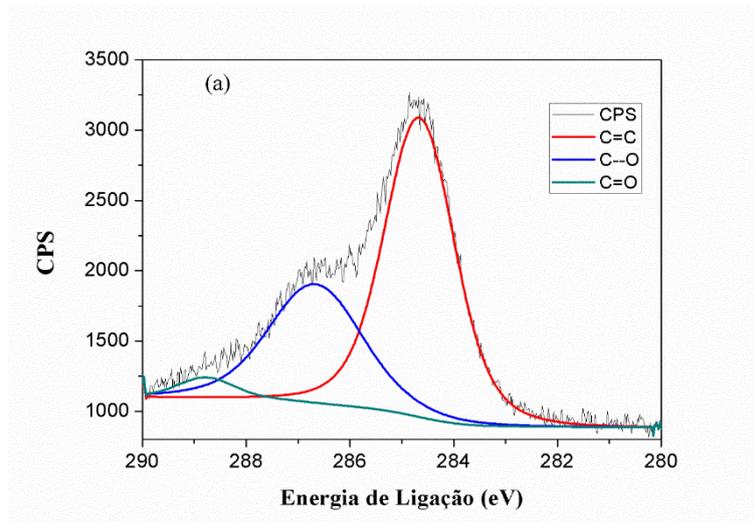


Figura 21 – Espectros de XPS de alta resolução de C 1s (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

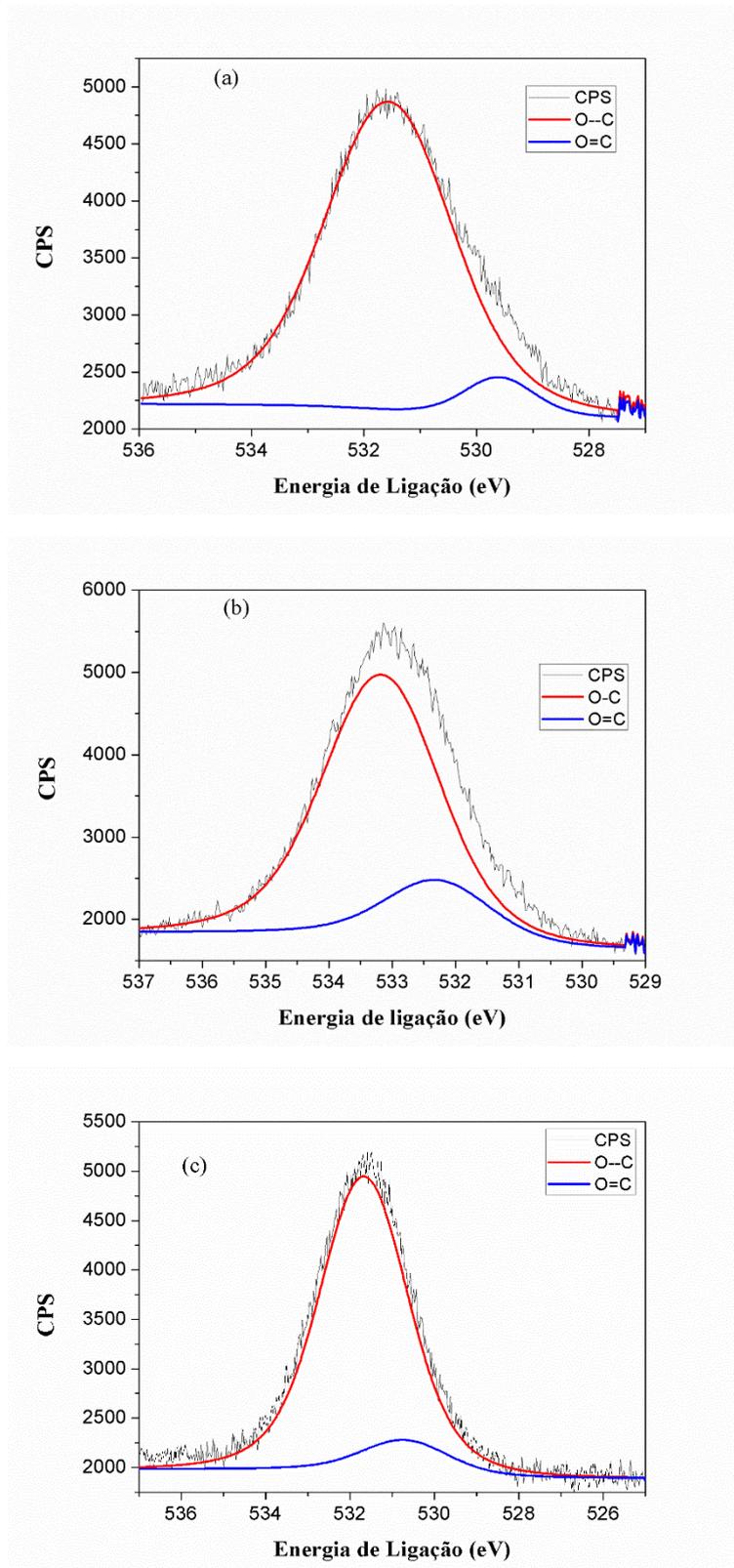


Figura 22 - Espectros de XPS de alta resolução de O 1s (a) amostra de GO, (b) filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (c) filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

Na Tabela 2 são apresentados os valores de concentração relativa de cada grupo funcional. A tabela visa comparar as quantidades de grupos funcionais oxigenados (C—O + C=O) nos filmes (Co/GO)_{eq,10} e (Ni²⁺/GO)_{eq,10} e na amostra controle de GO. Como se pode observar, não há diferença significativa entre as amostras de filmes e a amostra controle de GO.

Tabela 2 - Valores de área abaixo da curva e percentuais relativos aos elementos carbono e oxigênio para os filmes (Ni²⁺/GO)_{eq,10}, (Co²⁺/GO)_{eq,10} e GO

| (Ni²⁺/GO)_{eq,10} | C=C | C—O + C=O | C total |
|---|------------|------------------|----------------|
| Área | 5270,4 | 2661,6 | 7932,0 |
| % | 66,4 | 33,6 | |
| (Co²⁺/GO)_{eq,10} | C=C | C—O + C=O | C total |
| Área | 4927 | 2755,7 | 7682,74 |
| % | 64,1 | 35,9 | |
| GO | C=C | C—O + C=O | C total |
| Área | 3882,1 | 2255,2 | 6137,3 |
| % | 63,3 | 36,7 | |

Para complementar a caracterização composicional das amostras, na Figura 23 são apresentadas micrografias MEV acompanhadas da análise por EDX dos filmes (Ni²⁺/GO)_{eq,10} em pH = 3. Nota-se que a superfície das amostras é relativamente uniforme, contínua e lisa. No entanto, a superfície também apresenta pequenos aglomerados de material. Os aglomerados são decorrentes de um processo de adsorção governado por nucleação. Nas primeiras imersões do substrato ocorre a adsorção de algumas folhas de GO à superfície e, então, os primeiros núcleos são formados. À medida que mais imersões são realizadas, folhas adicionais de GO são adsorvidas preferencialmente aos núcleos inicialmente formados até que, depois de determinado número de imersões ocorre a cobertura total da superfície [84].

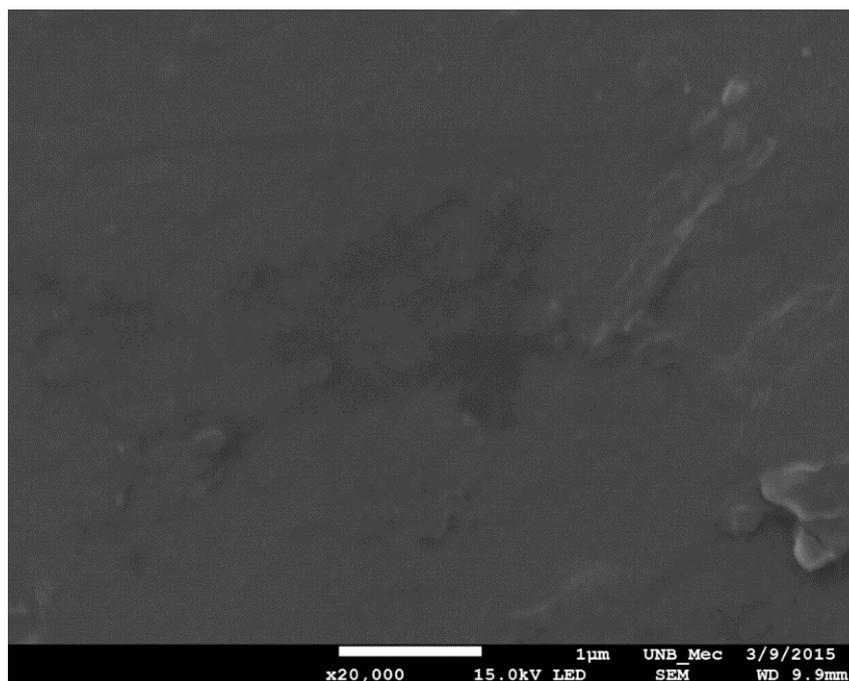


Figura 23 - Micrografia MEV do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$. Escala: 1 μm .

A Figura 24 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e o espectro EDS da região apresentada na imagem, enquanto que a Figura 25 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura e o espectro EDS do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$. A Tabela 3 resume os dados obtidos a partir do espectro EDS dos dois filmes, na qual consta que a quantidade dos elementos cobalto e níquel é inexpressiva (respectivamente 0,9% e 0,01%), o que permite afirmar que esses elementos não fazem parte da composição dos filmes. A concentração relativa de carbono e oxigênio não deve ser comparada àquela estimada por XPS, uma vez que o substrato do filme é de vidro e este contém grande quantidade de oxigênio.

Tabela 3 - Dados do espectro de energia dispersiva para o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

| $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{10,\text{eq}}$ | | | $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{10,\text{eq}}$ | | |
|---|-------|-----------|---|-------|-----------|
| Elemento | keV | Massa (%) | Elemento | keV | Massa (%) |
| C | 0,277 | 15,57 | C | 0,277 | 99,10 |
| O | 0,525 | 84,42 | Co | 6,924 | 0,90 |
| Ni | 7,471 | 0,01 | Total | | 100 |
| Total | | 100,00 | | | |

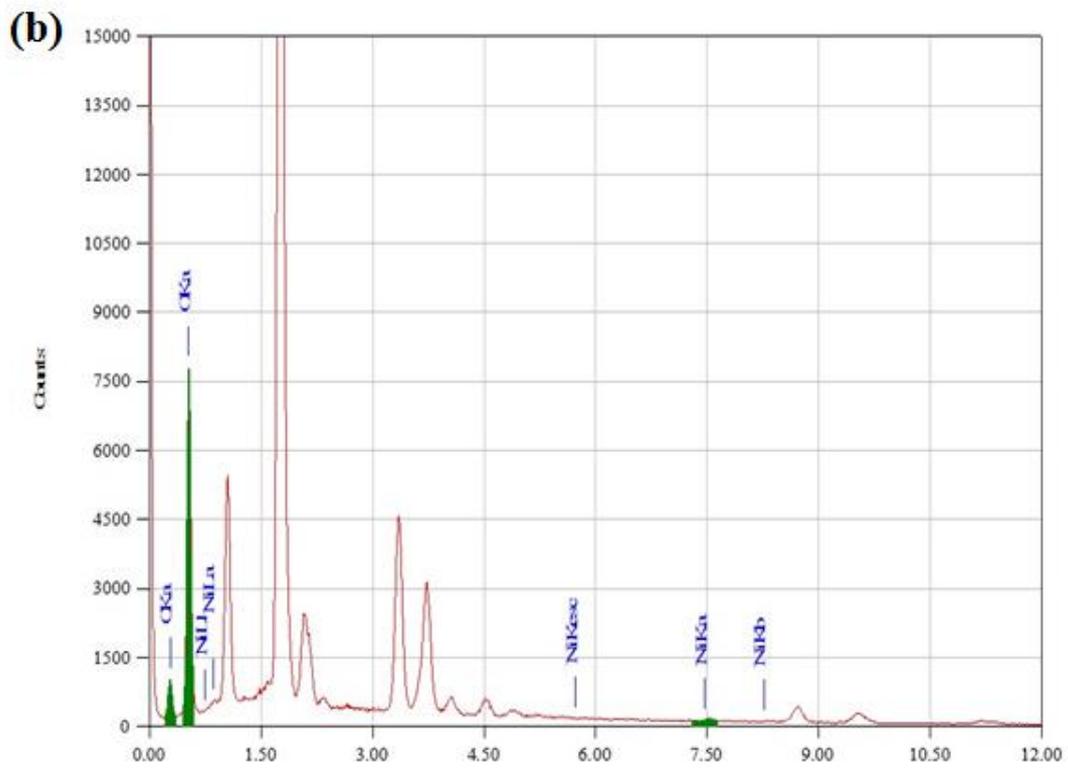
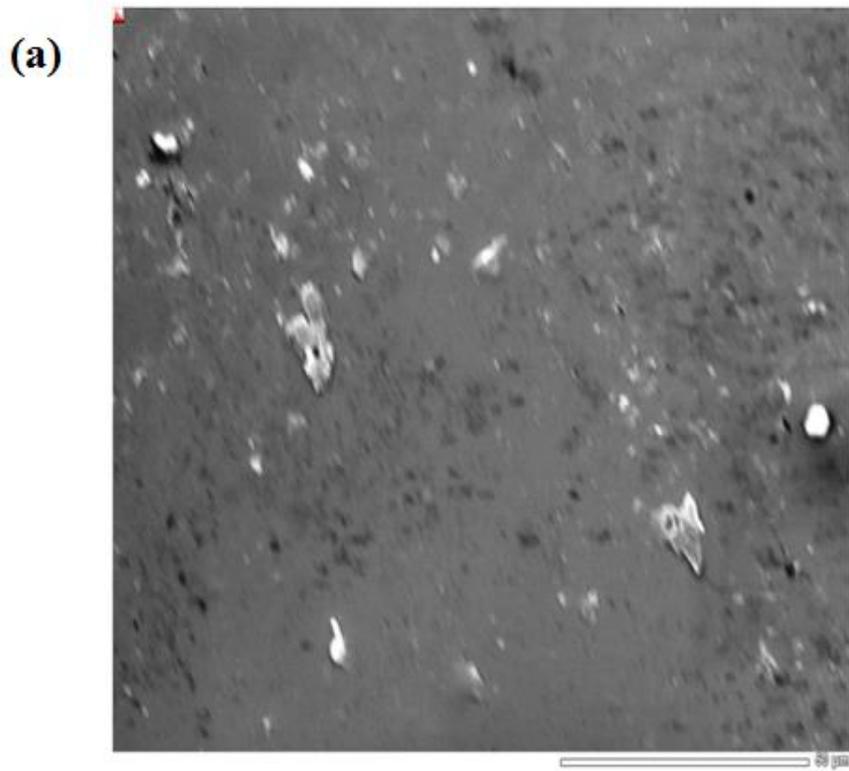


Figura 24 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura. Escala 50 μm e (b) espectro de energia dispersiva do filme (Ni²⁺/GO)_{eq,10}

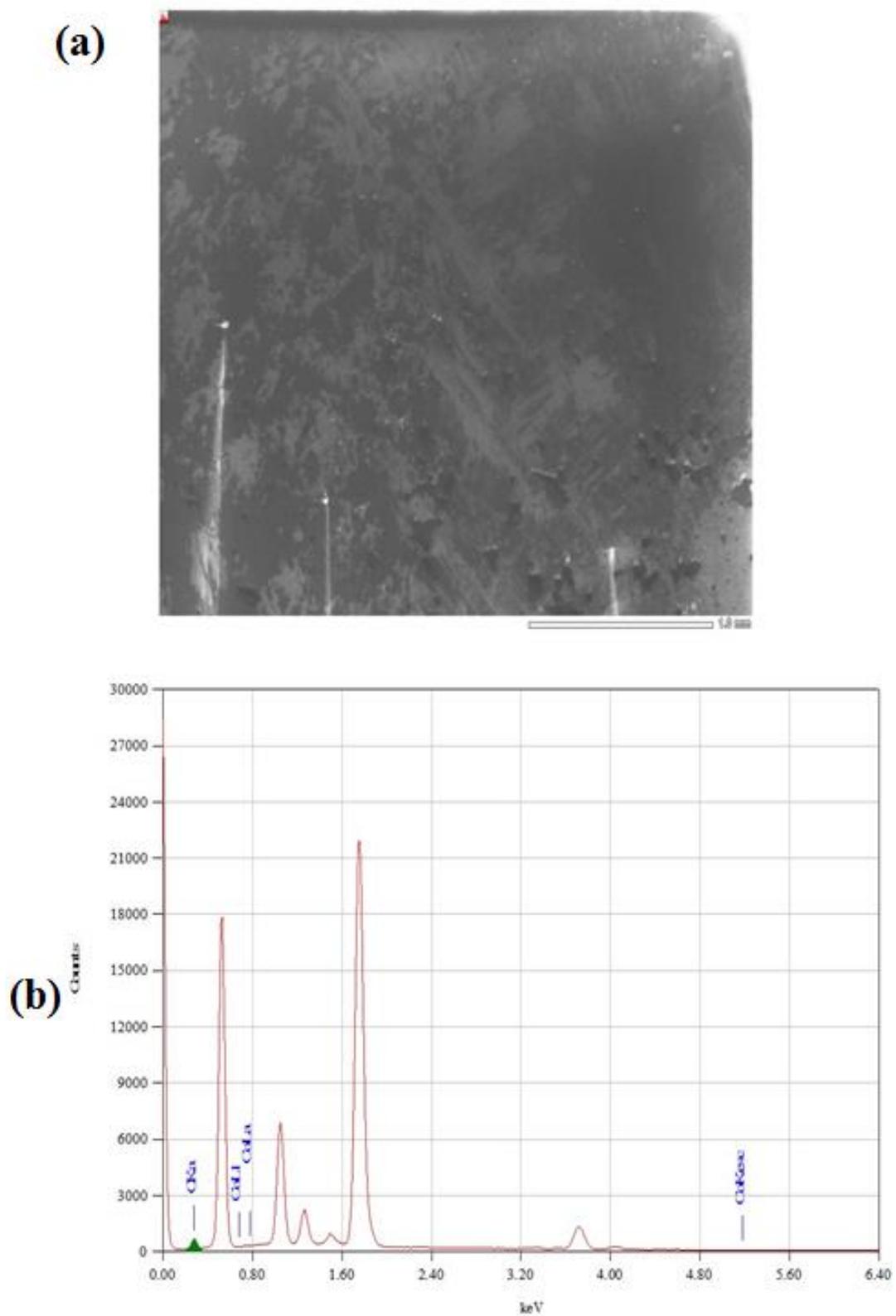


Figura 25 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura. Escala 50 μm e (b) espectro de energia dispersiva do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

Os resultados apresentados até aqui mostram que a deposição dos filmes M^{2+}/GO é mais efetiva quando realizada em $pH=3$. Também, verifica-se que os filmes não contêm os íons metálicos, Co^{2+} e Ni^{2+} , em sua composição. O pH ácido favorece a deposição dos filmes porque protona uma parte dos grupos oxigenados ionizados e, conseqüentemente, diminui a repulsão eletrostática entre as folhas de GO. De fato, o potencial zeta da suspensão de GO em $pH=3$ é -41 mV, relativamente menos negativo que o potencial de -57 mV da suspensão de GO em $pH=7$, o que indica um caráter aniônico das folhas de GO mesmo em pH ácido. Isso permite que durante o tempo de imersão, mais folhas do GO em suspensão possam se aproximar do substrato já contendo folhas adsorvidas. Essa condição implica na maior massa adsorvida de GO em pH ácido, conforme apresentados nos espectros de UV-Vis dos filmes em $pH = 3$ e $pH = 7$. Entretanto, como os íons de Ni^{2+} ou de Co^{2+} não fazem parte da composição dos filmes, o aumento da massa de GO com o número de imersões do substrato na suspensão de GO se deve ao estabelecimento de interações somente entre as folhas de GO. Considerando-se os grupos funcionais do GO utilizado no trabalho, tais como álcool, éter e alcóxido, espera-se que as folhas de GO sejam adsorvidas sobre si mesmas e se mantenham unidas em estado sólido através de ligações hidrogênio, além de forças de dispersão entre os grupos hidrocarbônicos. Moléculas de água também fazem parte da estrutura do filme, já que podem unir as folhas de GO por ligações hidrogênio, conforme modelos descritos por Klinowski [34] e apresentados na Figura 26. Assim como a diminuição do pH , os íons metálicos também blindam as cargas negativas dos grupos ionizados do GO e favorecem a adsorção de mais folhas de GO.

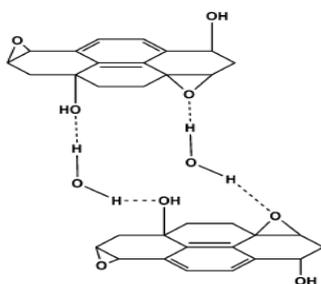


Figura 26 - Representação da interação por ligação de hidrogênio entre folhas de GO e moléculas de água [34].

Além dos modelos de interação das folhas de GO descritos na literatura [34], a deposição de filmes automontados via estabelecimento de ligações hidrogênio já é

discutida há bastante tempo, especialmente para polianilina. As polianilinas formam uma classe de polímeros cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 27. Quando em soluções de $\text{pH} > 4$, a polianilina se comporta como um polímero neutro que é capaz de estabelecer ligações hidrogênio intermoleculares por meio dos grupos amino/imino. Desse modo, nos filmes automontados de polianilinas como a própria polianilina e seus derivados, a poli(o-metoxianilina) e a poli(o-etoxianilina), a massa de material adsorvido é maior se as soluções poliméricas estiverem com pH básico, pois essa condição simultaneamente diminui a repulsão eletrostática intermolecular, o que facilita a aproximação, e favorece o estabelecimento de ligações hidrogênio entre os grupos amino/imino. Adicionalmente, a acomodação das cadeias no substrato sólido é mais fácil quando estão na forma neutra porque seu volume hidrodinâmico é menor e isso facilita o empacotamento [46,60,80,84].

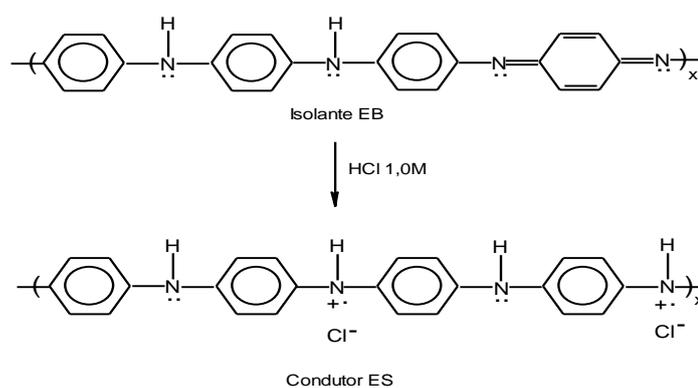


Figura 27 - (EB) Polianilina desprotonada e (ES) Polianilina protonada [46]

Todavia a suspensão de GO é muito instável e a mudança de pH se ocorrer de forma brusca pode levar a precipitação instantânea do material, até então suspenso. Considerando, então, a problemática relacionada à mudança de pH , vários dos experimentos foram feitos sem alterar o pH da suspensão ($\text{pH} = 11$).

5.1.2 – Deposição em condição de não-equilíbrio

Com base nos resultados apresentados até o momento, verifica-se que a deposição dos filmes com íons de metais depende do nível de repulsão eletrostática entre os grupos ionizáveis das folhas de GO. Essa conclusão é possível mediante ao efeito provocado pela mudança de pH das suspensões de GO. Entretanto, o efeito dos íons metálicos sobre a deposição dos filmes é ainda desconhecido. Sendo assim, essa seção apresenta e discute

os resultados obtidos com a deposição conduzida com e sem as soluções dos íons Co^{2+} e Ni^{2+} . Também é investigada a deposição em condição de não equilíbrio para fundamentar um mecanismo de formação dos filmes.

Na Figura 28, são apresentadas as curvas de cinética de adsorção de GO, na forma da variação da absorvância em 244 nm e 300 nm (bandas características do GO) em função do tempo de imersão do substrato na suspensão de GO. Para obtenção das curvas apresentadas, a suspensão de GO utilizada apresentava pH aproximadamente 11 e o tempos de imersão em GO foram de 5 min para deposição no equilíbrio (eq) e de 30 s para deposições fora do equilíbrio (feq). Os filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$ foram escolhidos para esse estudo porque apresentaram maior quantidade de GO depositada nos estudos anteriores.

Na Figura 28a são comparadas as adsorções no equilíbrio, com e sem utilização da solução de acetato de níquel. Quando a deposição é realizada pela imersão do substrato apenas na suspensão de GO, a massa adsorvida atinge um máximo por volta da terceira imersão (~400 s) e permanece constante, sem aumentar mais. Entretanto, quando a deposição é realizada pela imersão do substrato alternadamente na suspensão de GO e na solução do acetato de níquel, a massa adsorvida aumenta quase que linearmente com o número de imersões.

Na Figura 28b são comparadas as adsorções no equilíbrio e fora do equilíbrio, com e sem utilização da solução de acetato de níquel. Observa-se que a deposição fora do equilíbrio é mais eficiente em termos de massa adsorvida, independentemente da imersão na solução de acetato de níquel. Contudo, sem a imersão na solução de acetato de níquel, a deposição atinge um limite de saturação por volta da quarta imersão (~540 s). Após esse tempo novas imersões não depositam quantidade adicional de material, o que mostra que a adsorção de GO no equilíbrio é um processo autolimitado. Provavelmente, as folhas de GO já adsorvidas repelem novas folhas de GO e como não existem cargas positivas que possam blindar a carga negativa das folhas já adsorvidas, a adsorção de mais folhas não é possível, mesmo após mais imersões. Entretanto, a imersão na solução de acetato contribui para um aumento da massa adsorvida de GO, possivelmente porque, assim como o pH ácido, os cátions Ni^{2+} são capazes de blindar as cargas negativas das folhas de GO já adsorvidas, o que minimiza a repulsão eletrostática e permite a adsorção de mais folhas de GO numa imersão subsequente. Na Figura 26b é possível observar que o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{feq}}$ embora inicialmente não apresente a mesma massa de material adsorvido que o filme $(\text{GO})_{\text{eq}}$, supera-o a partir de 540 s, onde apresenta uma clara tendência de crescimento.

Em relação aos filmes feitos no equilíbrio é possível observar primeiramente que a quantidade de GO depositado nos filmes no equilíbrio é tão pequena se comparada aos filmes produzidos fora do equilíbrio que na Figura 28b os filmes no equilíbrio aparentam não estarem crescendo. Na Figura 28a, são apresentados somente os filmes feitos no equilíbrio, nota-se que os filmes $(GO)_{eq}$ apresentam efeito semelhante aos filmes $(GO)_{feq}$, no sentido que apresentam uma saturação a partir de 540 s. Por sua vez, os filmes $(Ni^{2+}/GO)_{eq}$ apresentaram uma tendência de crescimento em qualquer intervalo de tempo.

A grande diferença entre as deposições no equilíbrio e fora do equilíbrio é o número de imersões que acontecem durante dado intervalo de tempo. Comparando-se os filmes depositados pela imersão do substrato apenas na suspensão de GO, no intervalo de tempo de 0 até 180 s, o filme $(GO)_{feq}$ foi obtido após 6 imersões de 30 s na suspensão de GO, lavado e secado com ar comprimido após cada uma das imersões, enquanto o filme $(GO)_{eq}$ foi obtido com imersões de 3 min. . Em nível molecular, a eficácia da deposição fora do equilíbrio está associada à prevenção da adsorção de moléculas de água em tempos mais curtos de imersão. Adicionalmente, um número maior de ciclos de deposição envolve um número maior de etapas de secagem, que também contribuem para a remoção de mais moléculas de água. As moléculas de água competem por sítios de adsorção e se ligam fortemente às folhas de GO. As etapas de secagem disponibilizam mais sítios de adsorção em imersões subsequentes [83,84]. Considerando esse resultado o que pode se concluir é que apesar da deposição do filme $(GO)_{feq}$ se mostrar autolimitada há uma deposição maior de material que ressalta a relevância do número repetições do ciclo imersão, enxágue e secagem para a formação do filme.

Em relação aos filmes $(Ni^{2+}/GO)_n$ pode se garantir que os íons de níquel não fazem parte da estrutura conforme os dados de espectroscopia XPS. Como há um número considerável de grupos oxigenados (hidroxila, carboxila, carbonilas e epóxidos) decorando a folha de GO, é razoável então afirmar que as folhas de GO interagem por ligações hidrogênio. No entanto, também fica claro ao se observar os gráficos de cinética de deposição dos filmes, que há uma diferença no processo. Sendo assim este trabalho traz uma proposta de mecanismo que considera a atuação do íon metálico na formação do filme.

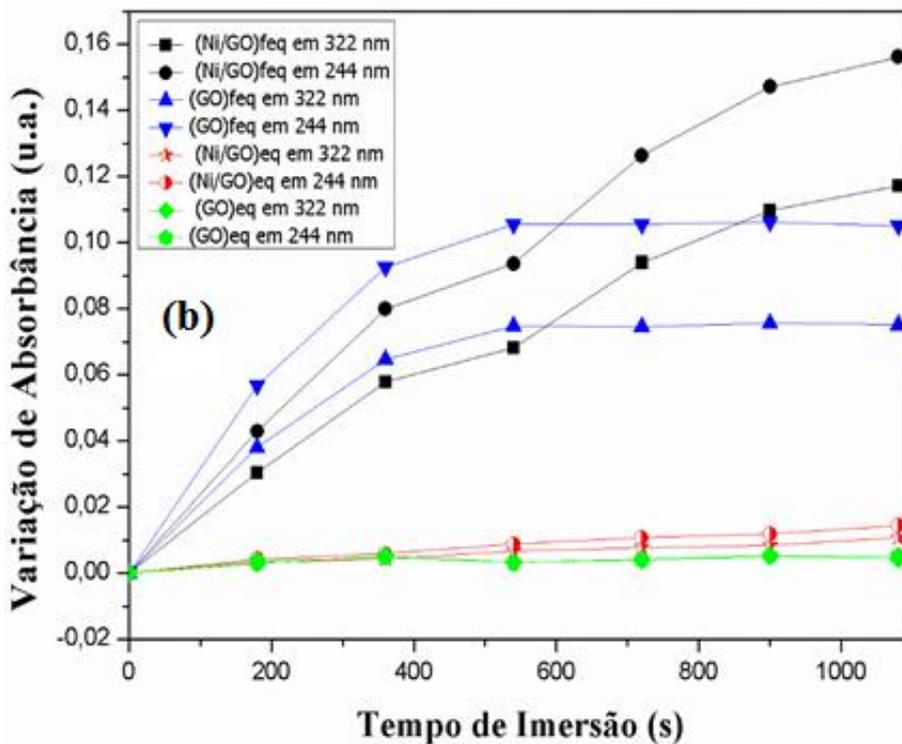
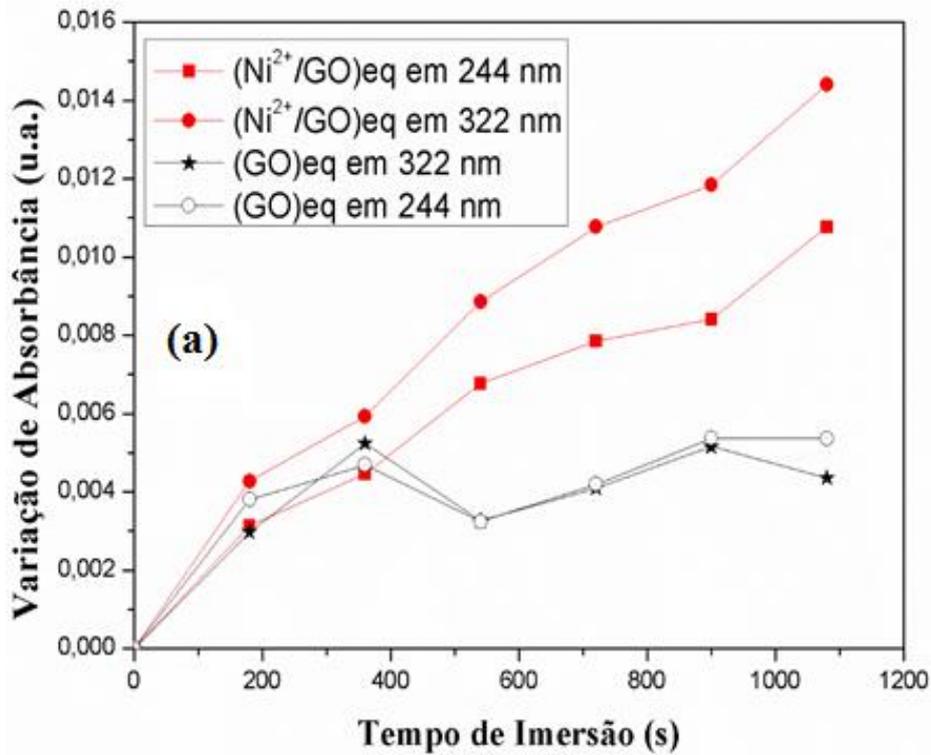


Figura 28 - Gráficos de cinética de adsorção de GO (pH = 11) em substrato de quartzo. a) filmes $(Ni^{2+}/GO)_{eq}$, $(Ni^{2+}/GO)_{feq}$, $(GO)_{eq}$ e $(GO)_{feq}$ (b) Cinética de adsorção para os filmes no equilíbrio

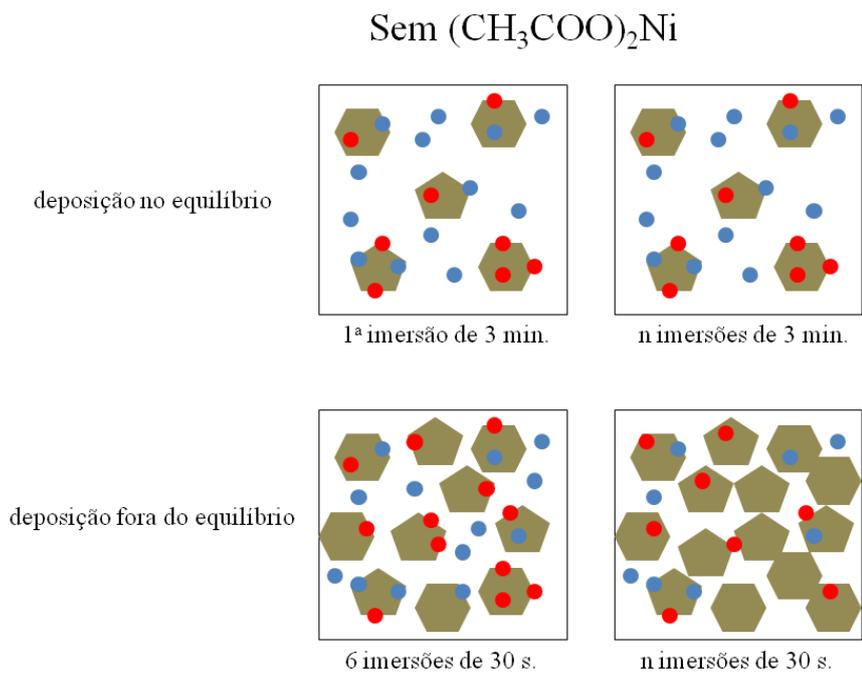
Na Figura 29 é apresentada uma ilustração esquemática para a proposta de mecanismo de formação dos filmes $(Ni^{2+}/GO)_{eq}$ tanto no equilíbrio quanto fora do

equilíbrio. Os pentágonos e hexágonos representam as folhas de GO, os círculos vermelhos representam os íons amônio, os círculos azuis representam as moléculas de água e os círculos verdes representam os íons níquel. Em (a) é representada a deposição com imersão do substrato apenas na suspensão de GO, sem acetato de níquel. Na condição de equilíbrio após o primeiro ciclo de deposição (imersão, enxágue e secagem) o substrato é recoberto parcialmente com folhas de GO e, massivamente, com moléculas de água e íons amônio oriundos da suspensão de GO.

Na condição de não equilíbrio, para um número de ciclos de imersão/enxágue/secagem equivalente ao tempo de adsorção no equilíbrio, o substrato é recoberto com um número maior de folhas de GO. Em (b) é representada a deposição com imersões alternadas na suspensão de GO e na solução de acetato de níquel. A deposição da primeira camada de GO se dá da mesma forma como representada em (a). Quando o substrato já recoberto com GO é imerso na solução de acetato de níquel, os íons Ni^{2+} se difundem em direção ao substrato e se associam aos grupos oxigenados das folhas de GO já adsorvidas. Para tanto, deve haver um desprendimento dos íons amônio adsorvidos, quando o substrato foi imerso na suspensão de GO. Isso é possível pelo raio iônico menor do íon Ni^{2+} (69 pm) em relação ao íon amônio (173 pm).

Na segunda imersão do substrato na suspensão de GO, as folhas de GO difundem em direção ao substrato sob repulsão eletrostática menor, já que os íons Ni^{2+} são mais fortemente adsorvidos que os íons amônio. Com a proximidade entre as folhas de GO da suspensão e aquelas já adsorvidas, os íons Ni^{2+} e moléculas de água são gradativamente desorvidos para que interações, principalmente do tipo ligação hidrogênio, sejam estabelecidas entre as folhas de GO. A desorção dos íons e das moléculas de água aumenta a entropia da suspensão e favorece a adsorção espontânea do GO. Entretanto, algumas moléculas de água ficam presas entre as folhas, como apresentado na Figura 26. Na condição de não equilíbrio, após n imersões o substrato é recoberto com um número consideravelmente maior de folhas de GO e há também moléculas de água e íons amônio.

(a)



(b)

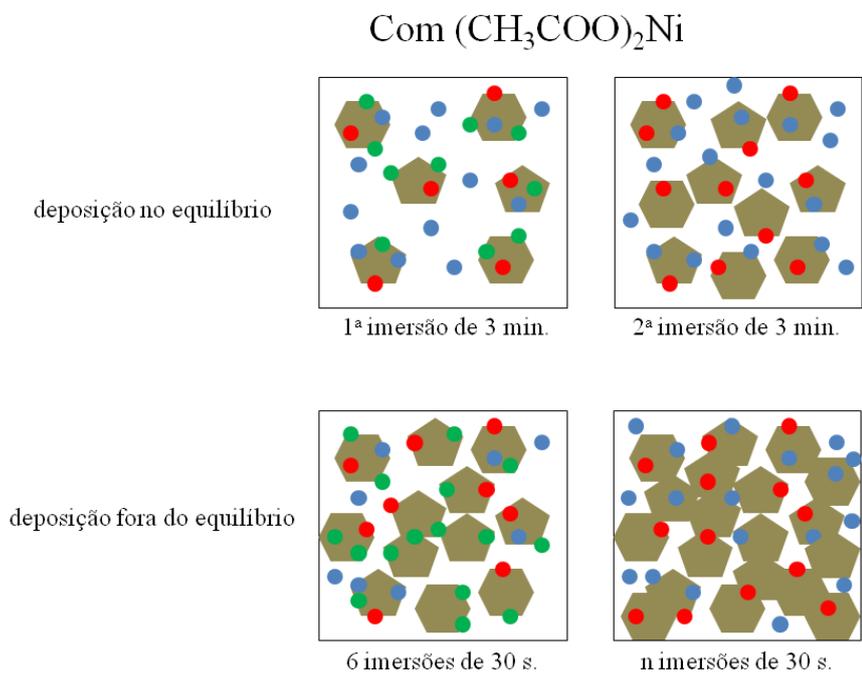


Figura 29 – Representação esquemática da proposta de mecanismo de formação dos filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_n$. (◆) Folha de GO, (●) amônio, (●) molécula de água e (●) íon níquel

O efeito da diminuição da densidade de carga na deposição de polieletrólitos já é conhecido, todavia geralmente essa diminuição da densidade de carga é feita aumentando

a força iônica das soluções de deposição adicionando um sal como cloreto de sódio ou lítio. Cabe destacar que os resultados desses estudos indicam que há um valor de força iônica crítico, e a partir desse valor a deposição de material é prejudicada devido à baixa densidade de carga das cadeias dos polieletrólitos, os quais estarão tão blindados que a interação entre as cadeias e a superfície será dificultada. Há também que se considerar o efeito da competição dos íons na solução de polieletrólito pelos sítios no filme [73,74,88].

Essa proposta de mecanismo é capaz de explicar os resultados tanto no equilíbrio quanto fora do equilíbrio. A quantidade de material depositado no filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{feq}}$ é maior do que nos demais filmes porque na sua formação atuam os dois fatores cruciais explicados nos parágrafos anteriores:

- o maior número de repetições do ciclo imersão, enxágue e secagem;
- o efeito de blindagem da repulsão eletrostática que o íon metálico exerce.

No filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$ somente os íons Ni^{2+} estão atuando por isso a quantidade de GO depositado é menor do que no filme análogo fora do equilíbrio, porém maior que no filme $(\text{GO})_{\text{eq}}$, como pode ser observado na Figura 28b. Com a finalidade de se verificar a razoabilidade do mecanismo proposto foi feita uma análise por espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-x (EDX/FRX) da suspensão de GO utilizada na deposição dos filmes, uma vez que o mecanismo indica que os íons níquel estarão presentes na suspensão ainda que em concentração muito pequena. Os resultados da análise por EDX/FRX da suspensão de GO confirmaram a presença de íons Ni^{2+} , o que indica que de fato eles são transferidos da superfície do filme para a solução. Além de que um teste colorimétrico com dimetilglioxima (DMG) na suspensão de GO utilizada indicou a presença de níquel devido à formação de um precipitado vermelho goiaba. A Figura 30 apresenta a imagem do teste colorimétrico realizados com uma amostra da solução de íon níquel (à esquerda) e uma amostra da suspensão de GO (à direita), ambas utilizadas para deposição dos filmes. A amostra da suspensão de GO apresenta um precipitado com coloração compatível ao precipitado da amostra da solução de íon níquel, o que é mais um indicativo de que a proposta de mecanismo é razoável.

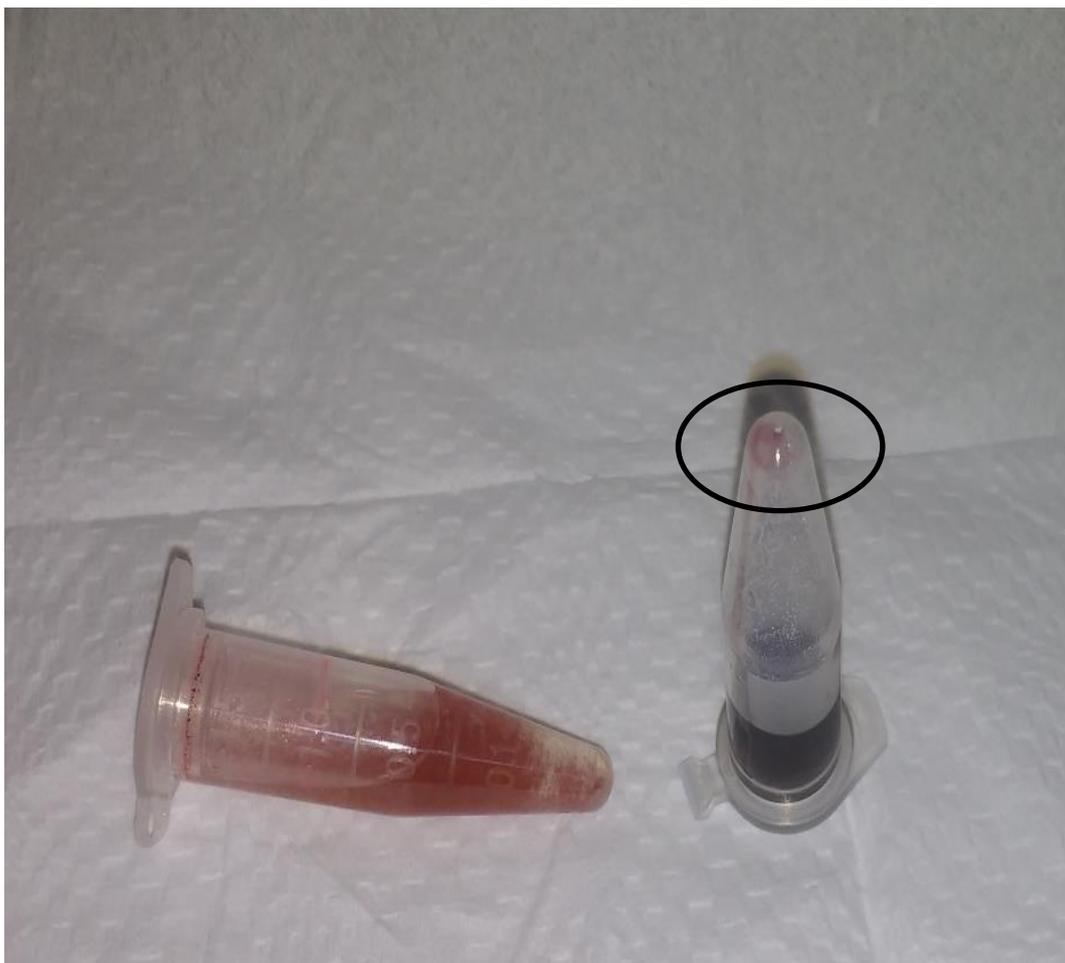


Figura 30 - Teste colorimétrico com dimetilgloxima para verificar a presença de íon níquel

5.3 – Redução dos Filmes $(M^{2+}/GO)_n$

Os filmes automontados $(M^{2+}/GO)_n$ depositados se comportam como isolantes elétricos, assim como o próprio GO. Isso porque a estrutura conjugada das folhas de grafeno, formadas exclusivamente por átomos de carbono sp^2 , dá lugar a um número grande de grupos oxigenados no GO [34,89]. Para que os filmes de GO possam ser aplicados em muitos dispositivos moleculares que requerem material condutor, tais como sensores químicos e células solares, é interessante que sejam submetidos a um processo de redução. Esse processo restabelece parte da estrutura conjugada perdida na oxidação do grafite e pode ser conduzido de diferentes maneiras [14,48,53]. No presente trabalho, foram aplicados dois métodos para a redução dos filmes $(M^{2+}/GO)_n$: químico e fotoquímico, conforme descrito na seção 4 – Materiais e Métodos.

A redução fotoquímica do GO é um método limpo e prático, uma vez que não exige o uso de redutores específicos e muitas vezes tóxicos, como a hidrazina. De acordo com o espectro de absorção, o GO absorve na região UV do espectro eletromagnético. A exposição prolongada do GO à radiação UV conduz à quebra das ligações carbono-oxigênio e o reestabelecimento do sistema π -conjugado, característico do grafeno [53]. A quebra das ligações acontece preferencialmente nos grupos epóxidos presentes no plano basal da folha do GO, já que esses são os grupos funcionais mais lábeis na estrutura e, logo, mais suscetíveis à redução. A eficiência do método fotoquímico de redução do GO é relatada na literatura por diferentes grupos de pesquisa, inclusive pelo LabPolN-IQ-UnB [53,86,89]. Na Figura 31, é apresentado o efeito da radiação UV (254 nm) sobre o espectro de um filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq}}$. Como pode ser notado na Figura 31a, o espectro sofre um alargamento à medida que o tempo de irradiação aumenta, além da tendência do deslocamento do λ_{max} para maiores comprimentos de onda. Na Figura 31b são apresentados o deslocamento do λ_{max} e o aumento da absorbância máxima em função do tempo de irradiação com luz UV. Há uma tendência de aumento, o que indica a redução promovida pela radiação UV mesmo que em pequena extensão. Os aumentos são comparáveis àqueles observados com a redução química do mesmo tipo de filme, mas são muito inferiores aqueles observados com o filme de amido/GO reduzido também com radiação UV [89]. A ineficiência do método de redução fotoquímica indica que falta uma espécie doadora de elétrons para que essa redução seja viável [56,86,89–91]. Vale destacar que o experimento de Akhavan e Ghaderi (2009) sobre redução de GO com uso de TiO_2 como fotocatalisador apontam que a redução com radiação UV só ocorre quando o filme é imerso em etanol, após 4 horas de exposição à radiação. Após redução, a distância perpendicular entre as folhas de GO diminuiu de 1,1 nm para 0,8 nm enquanto o número de ligações C-O diminuiu em 85% [56].

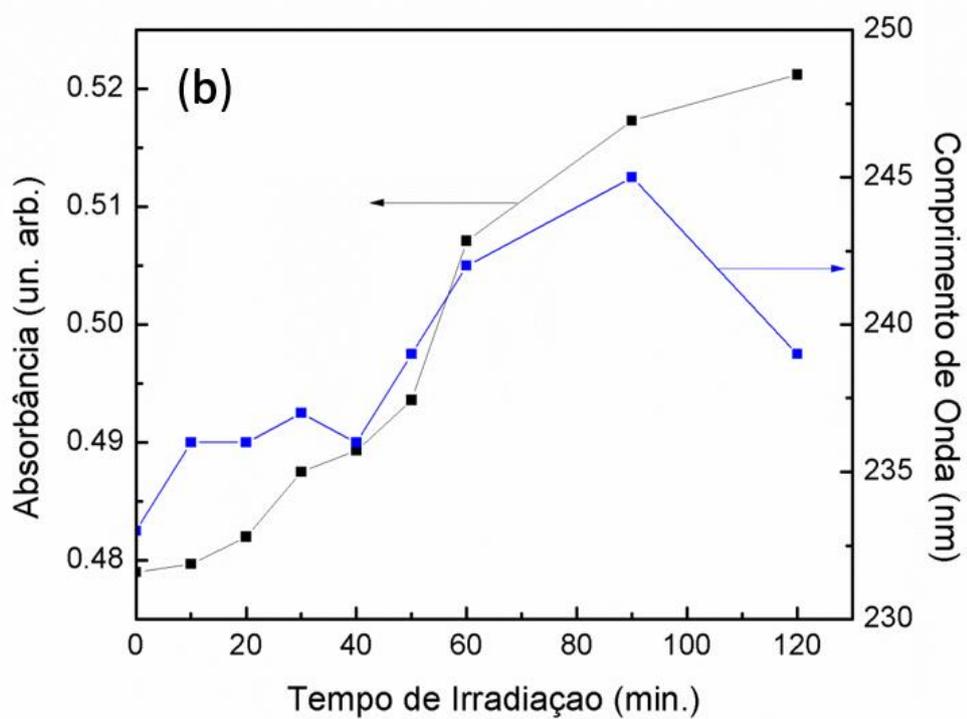
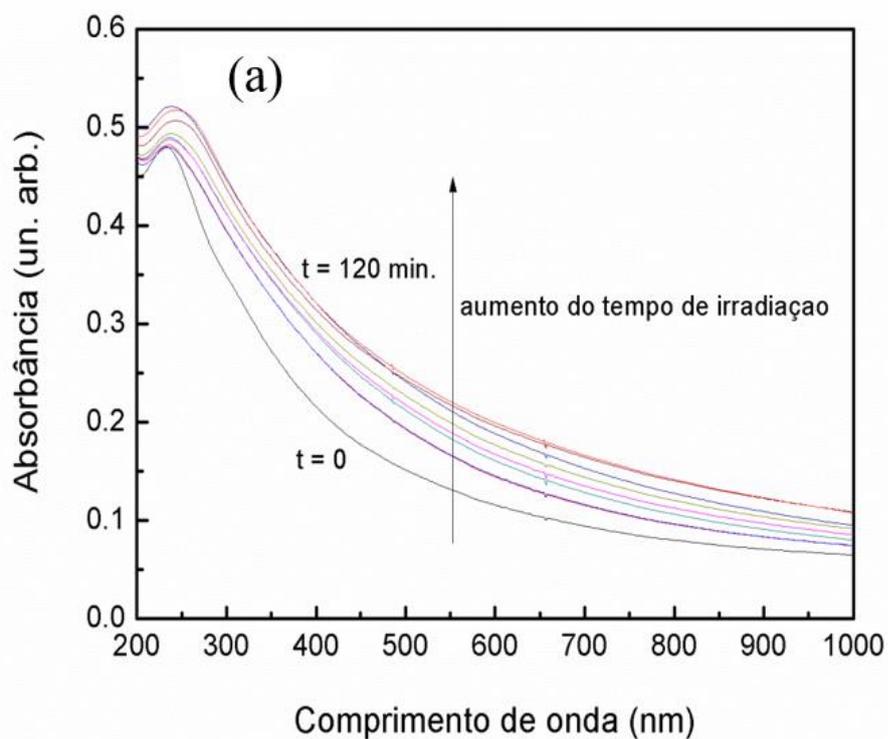


Figura 31 - (a) Espectros de absorção UV-vis do filme de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (b) deslocamentos de comprimento de onda e variação da absorbância em função do tempo de irradiação UV 254 nm

A Figura 32 apresenta o espectro de absorção no UV-Vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ antes e após a redução química com hidrazina. O espectro de $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ apresenta claramente um deslocamento batocrômico da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 230 nm para comprimentos de onda próximos a 270 nm. Como já é conhecido, a hidrazina apresenta mecanismo de reação seletiva para os grupos epóxidos presentes no plano basal da folha do GO [52]. Com a efetiva redução dos grupos oxigenados, ocorre, então, uma restauração da conjugação e o conseqüente deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Uma vez que essa redução diminui o “band gap” para a transição eletrônica, o efeito observado no espectro é o deslocamento batocrômico, fenômeno idêntico ao que ocorre em alcenos conjugados quando há um aumento no número de ligações duplas alternadas.

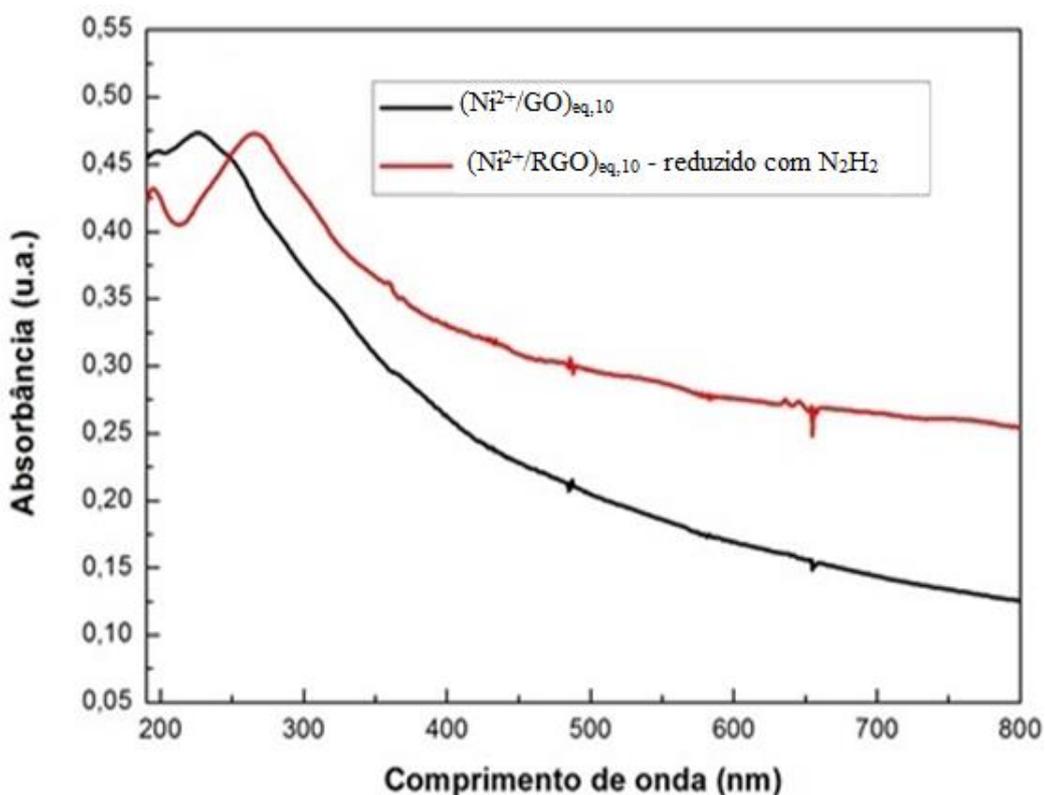


Figura 32 – Espectro de absorção UV-Vis do filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ antes e após redução com hidrazina.

5.4 – Caracterização estrutural do filme por espectroscopia Raman

Para complementar a caracterização estrutural dos filmes $(M^{2+}/GO)_{eq,10}$, foi empregada a espectroscopia Raman. Na Figura 33, são apresentados os espectros Raman do filme (Ni^{2+}/GO) , antes e após redução. Ambos os espectros apresentam duas bandas intensas. A primeira delas, em 1350 cm^{-1} , chamada de banda D (simetria A_{1g}) atribuída ao estiramento das ligações C=C em domínios grafíticos pequenos e a segunda, em 1590 cm^{-1} , chamada de banda G (simetria E_{2g}) atribuída ao estiramento das ligações C=C em domínios grafíticos maiores [8,92]. Outro aspecto interessante que pode ser notado na Tabela 4, coluna 5, é o deslocamento para o vermelho da posição da banda D quando o GO se encontra no filme (M^{2+}/GO) . De acordo com a literatura, o deslocamento para o vermelho indica relaxação da tensão de tração e aumento na tensão de compressão ao longo do plano das folhas de GO. As folhas de GO em solução interagem fortemente por ligações hidrogênio que podem ser estabelecidas também com moléculas de água. Essas ligações favorecem o empilhamento das folhas e as mantém presas (tensionadas) umas as outras. À medida que o filme é formado sobre o substrato, parte das moléculas de água é eliminada e as folhas de GO estabelecem ligações hidrogênio entre si [40]. Um efeito similar já foi observado em compósitos de GO com íons lantanídeos e com Al^{3+} , o qual foi atribuído à coordenação dos grupos oxigenados do GO aos íons metálicos [93,94].

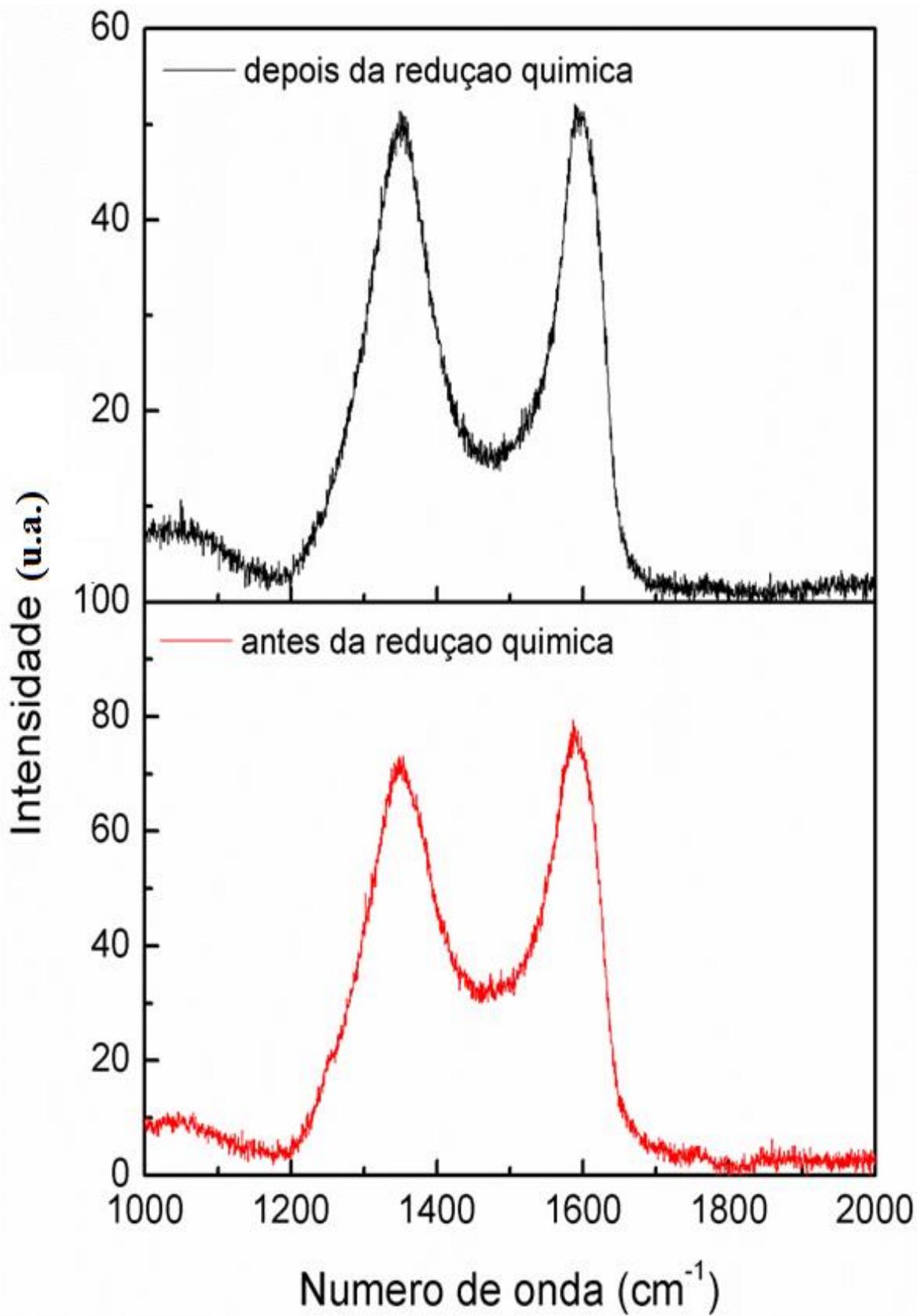


Figura 33 - Espectros Raman do filme de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ antes e após redução química, conforme indicado.

Tabela 4. Dados de espectroscopia Raman para o filme (Ni²⁺/GO) antes e após redução.

| Amostra | Banda D (cm ⁻¹) | Banda G (cm ⁻¹) | Δ (cm ⁻¹) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| GO (controle) | 1342 | 1579 | - |
| (Ni ²⁺ /GO) _{eq,10} | 1357 | 1600 | +15 |
| (Ni ²⁺ /GO) _{eq,10} -UV | 1357 | 1600 | +15 |
| (Ni ²⁺ /GO) _{eq,10} -N ₂ H ₄ | 1357 | 1600 | +15 |

5.5 – Caracterização das propriedades elétricas e eletroquímicas

5.5.1 – Medidas de resistência elétrica dos filmes

Conforme pode ser observado na Tabela 5 os filmes (Ni²⁺/GO)_{eq,10} e (Co²⁺/GO)_{eq,10} depositados sobre microeletrodos interdigitados comportaram-se como isolantes, apresentando resistência elétrica superior a 20 M Ω . Tal resultado era esperado já que o GO é um isolante elétrico [42,57]. Os mesmos filmes permaneceram isolantes após redução fotoquímica, confirmando os resultados de espectroscopia UV-vis e Raman que mostram que a redução é ineficiente. Então, a radiação UV não é capaz de promover uma efetiva redução das folhas de GO sem a presença de uma espécie que química doadora de elétrons.

No entanto, após redução química, os filmes tornaram-se condutivos. As resistências medidas foram 528 Ω para o filme (Ni²⁺/GO)_{eq,10} e 20 k Ω para o filme (Co²⁺/GO)_{eq,10}.

Tabela 5 - Dados das medidas de resistência elétrica dos filmes de (Ni²⁺/GO)_{eq,10} e (Co²⁺/GO)_{eq,10}

| Filme | Resistência (ohm) |
|--|------------------------|
| (Ni ²⁺ /GO) _{eq,10} | > 20 x 10 ⁶ |
| (Ni ²⁺ /RGO) _{eq,10} – UV | > 20 x 10 ⁶ |
| (Ni ²⁺ /RGO) _{eq,10} – N ₂ H ₄ | 528 |
| (Co ²⁺ /GO) _{eq,10} | > 20 x 10 ⁶ |
| (Co ²⁺ /RGO) _{eq,10} – UV | > 20 x 10 ⁶ |
| (Co ²⁺ /RGO) _{eq,10} – N ₂ H ₄ | 20 x 10 ³ |

A resistência elétrica do filme $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ é muito maior, o que pode ser explicado pela menor quantidade de material no filme quando Co^{2+} foi usado na deposição, conforme mostrado pelos dados de espectroscopia UV-vis apresentados na Figura 18.

5.5.2 – Propriedades Eletroquímicas dos Filmes

5.5.2.1 – Filmes de Óxido de Grafeno e íons de Cobalto

Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos filmes de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_5$, $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_5$, $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{10}$ depositados em eletrodos de ITO depois de 9 ciclos, as linhas de cores preta e vermelha em destaque se refere ao primeiro ciclo e ao último ciclo respectivamente. Quando se compara filmes de mesmo número de imersões àqueles de RGO, obtidos após redução química com hidrazina, os primeiros alcançam os maiores valores de corrente elétrica (I). Em ambos os eletrodos, com 5 e 10 imersões em suspensão de GO, os resultados são semelhantes. Observa-se um aumento de aproximadamente, 10 vezes quando comparados os filmes reduzidos e não reduzidos. Cabe ressaltar também que não houve a presença de nenhum pico de redução ou oxidação que possa ser associado ao íon cobalto, havendo somente picos associados a redução do próprio GO.

Comparando os filmes com diferentes espessuras, nota-se que a escala de corrente elétrica é maior tanto no eletrodo com filme de GO quanto no de filme de RGO, o que é esperado, já que há uma maior quantidade de GO depositado nos filmes com 10 imersões (maior espessura).

A área interna dos voltamogramas está relacionada a propriedade capacitiva do filme. Espera-se que os filmes de GO, que é um material isolante, apresentem capacitância maior que os filmes de RGO. Também, nota-se que a área dos voltamogramas diminui com a realização de mais ciclos, o que é um indicativo da redução dos filmes. Como a redução restaura parte das ligações duplas conjugadas, o filme se torna mais condutivo e, portanto, menos capacitivo a cada ciclo.

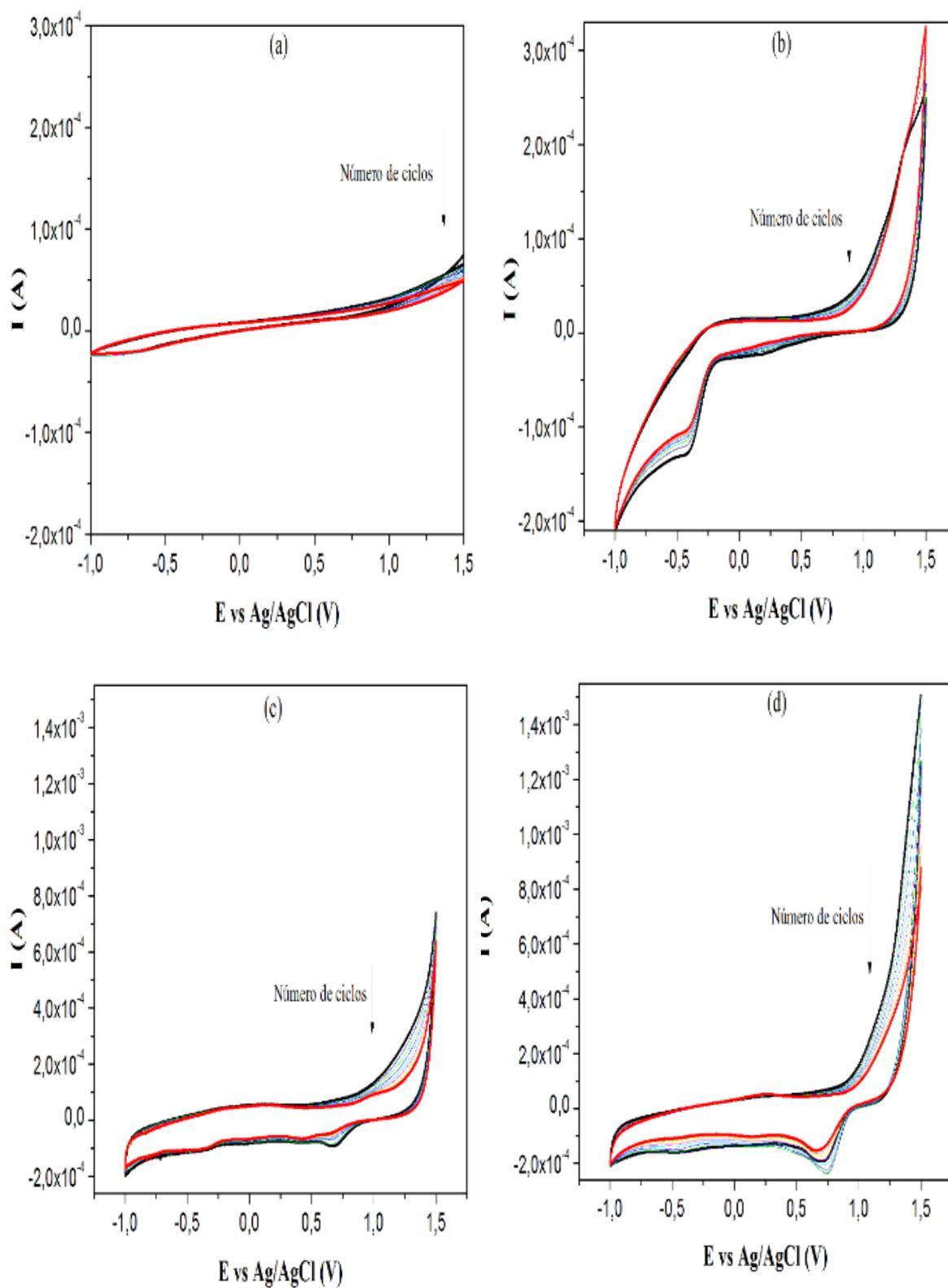


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos dos filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$, (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ obtidos em KCl (1 mol.L⁻¹) a taxa de varredura de 100 mV.s⁻¹.

Na Figura 35 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de ferricianeto de potássio, sob diferentes taxas de varredura do potencial. O gráfico apresentado é da densidade de corrente elétrica (J) em função do potencial (E), em que “J” é dado pela razão entre a corrente elétrica e a área do eletrodo em cm^2 .

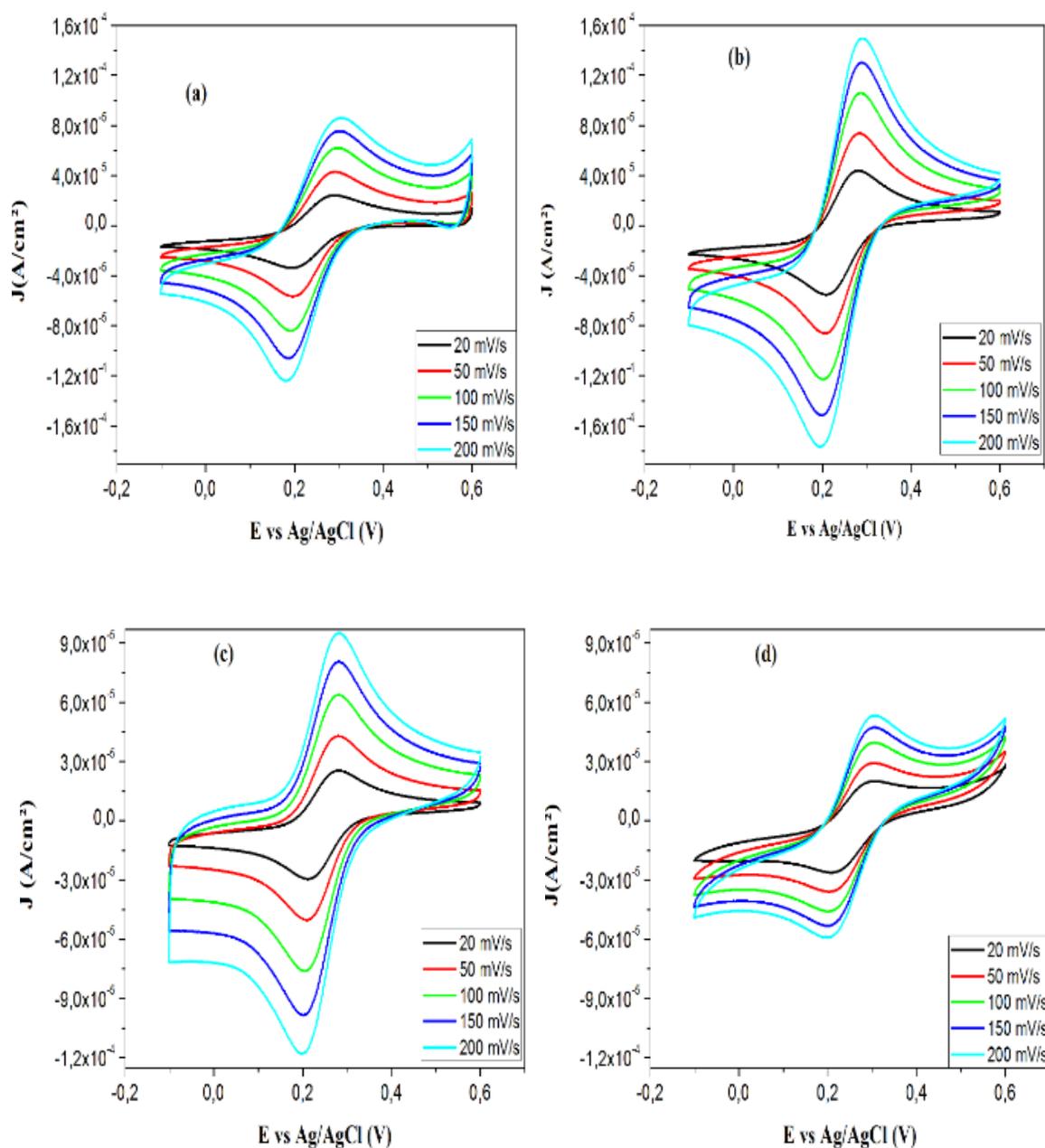
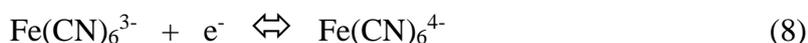


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos com os filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ em $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em KCl (1 mol.L^{-1}), sob diferentes taxas de varredura, conforme indicado.

O voltamograma para o ferricianeto apresenta um par de picos atribuídos à reação redox quasi-reversível [68] cujos parâmetros eletroquímicos servem de base para a caracterização do desempenho do eletrodo de trabalho e para aplicação em sensores eletroquímicos. A semirreação de redução é apresentada a seguir:



Os voltamogramas mostram um pico anódico próximo a +0,18V relacionado a oxidação do Fe(CN)_6^{4-} e um pico catódico referente à redução do Fe(CN)_6^{3-} próximo a +0,3V. Para fins de comparação, a Tabela 6 apresenta os valores exatos de densidade de corrente de pico catódico (J_{pc}) e anódico (J_{pa}) para os 4 filmes de cobalto avaliados na taxa de varredura de 100 mV/s.

Tabela 6 - Valores das densidades de corrente de pico catódico e anódico como função do tipo de filme em 100 mV/s.

| Filme | J_{pc} (A/cm ²) | J_{pa} (A/cm ²) |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (Co ²⁺ /GO) ₅ | 4,45x10 ⁻⁵ | -6,01x10 ⁻⁵ |
| (Co ²⁺ /RGO) ₅ | 8,10x10 ⁻³ | -1,23x10 ⁻³ |
| (Co ²⁺ /GO) ₁₀ | 9,52x10 ⁻⁵ | -1,18x10 ⁻⁴ |
| (Co ²⁺ /RGO) ₁₀ | 5,30x10 ⁻⁵ | -6,13x10 ⁻⁵ |

Em termos de cinética eletroquímica, um processo é classificado como reversível quando a reação de transferência de carga é tão rápida que o eletrodo e a solução eletrolítica se encontram sempre em equilíbrio eletroquímico. Dessa forma, o transporte difusional de massa é a etapa determinante da cinética do processo. De outra forma, quando uma ou mais reações de transferência de carga determinam a velocidade do processo, este é classificado como irreversível. E existem os processos dito quase reversíveis, em que o transporte de massa e a transferência de carga apresentam velocidades comparáveis [95]. Um processo reversível precisa apresentar os seguintes parâmetros:

- $J_p \propto v^{1/2}$
- E_p independente de v

- $|E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n$
- $|J_{pa}| = |J_{pc}|$

em que E_p é o potencial de pico, E_{pa} é o potencial de pico anódico e E_{pc} é o potencial de pico catódico.

Dessa forma, embora o potencial de pico seja independente da taxa de varredura do potencial, os valores de J_p apresentados na tabela indicam que o processo não é reversível, uma vez que as densidades de correntes não apresentaram o mesmo valor em módulo [96,97].

Nos voltamogramas obtidos com os filmes $(Co^{2+}/GO)_{eq,5}$ e $(Co^{2+}/RGO)_{eq,5}$ é possível observar densidades de corrente elétrica aproximadamente 100 vezes maiores que aquelas obtidas com os filmes $(Co^{2+}/GO)_{eq,10}$ e $(Co^{2+}/RGO)_{eq,10}$. Além disso, a densidade de corrente aumenta quando o filme é reduzido. Essa tendência, porém, não é observada com filmes com mais bicamadas. Não há até o momento uma explicação para esse efeito.

Ao se comparar os valores de J_{pc} e J_{pa} em diferentes taxas de varredura, se observa que as densidades de corrente de pico aumentam linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura, conforme apresentado na Figura 35. Esse comportamento é típico de uma reação controlada por difusão. A dependência da corrente com a taxa de varredura do potencial é dada pela equação de Randles-Sevcik (equação 8) [46]:

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Em que “ I_p ” é a corrente de pico, “ n ” é o número de elétrons envolvidos na oxirredução, “ A ” é a área eletroativa do eletrodo em cm^2 , “ D ” se refere ao coeficiente de difusão da espécie eletroativa, em cm^2/s , “ c ” equivale à concentração em mol/cm^3 e “ v ” é a taxa de varredura em V/s . Considerando então essa equação, é possível dividir a equação por A' que é a área geométrica do eletrodo, conforme apresentado na equação 9:

$$J_p = \frac{I_p}{A'} = \frac{2,686 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}}{A'} \quad (9)$$

Como é possível verificar a partir dos gráficos da Figura 36, os dados obtidos estão de acordo com o modelo matemático da equação de Randles-Sevcik. A densidade

de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura apresenta comportamento linear não só visualmente, como pode ser averiguado nos gráficos, mas também nos valores de coeficientes de linearidade (R^2) obtidos a partir da regressão linear dos dados, os quais são apresentados na Tabela 7. Outro ponto relevante a se destacar nos gráficos é o aumento na taxa de variação da densidade de corrente de pico no filme de $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$ quando comparado ao filme não-reduzido.

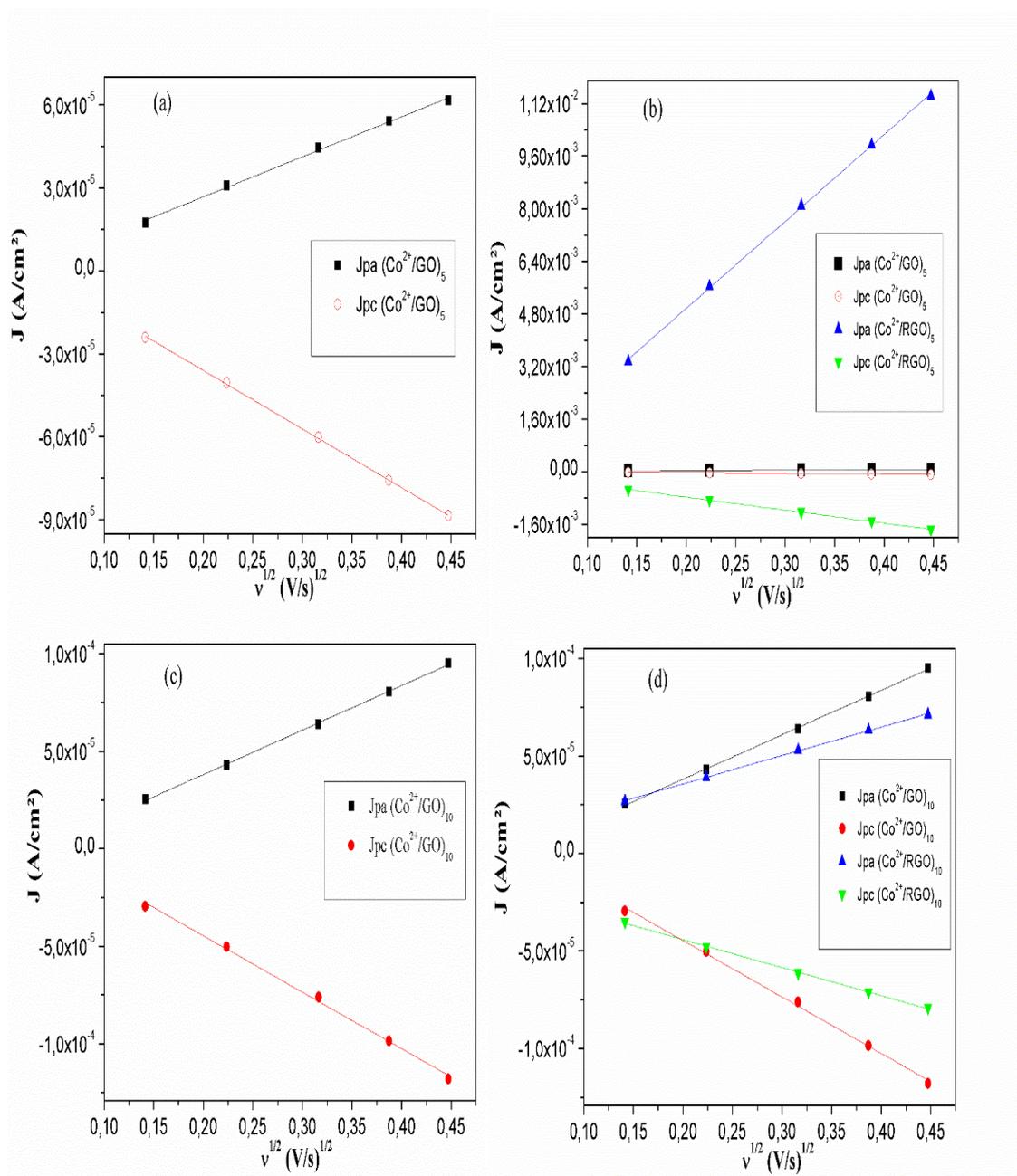


Figura 36 – Gráficos de densidade de corrente pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura obtidas em ferricianeto de potássio $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl 1 mol.L^{-1} com diferentes filmes (a) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$

Tabela 7 - Dados da regressão linear dos gráficos da Figura 36

| Filme | | R ² | Coefficiente linear | Coefficiente angular |
|--|-----|----------------|--------------------------|--------------------------|
| (Co ²⁺ /GO) _{eq,5} | Jpa | 0,9962 | -2,19 x 10 ⁻⁶ | 1,45 x 10 ⁻⁴ |
| | Jpc | 0,9995 | 6,36305 | -2,11704 |
| (Co ²⁺ /RGO) _{eq,5} | Jpa | 0,9995 | -3,2171 | 2,64 x 10 ⁻² |
| | Jpc | 0,99959 | 2,01033 | -0,00397 |
| (Co ²⁺ /GO) _{eq,10} | Jpa | 0,99918 | -7,53 x 10 ⁻⁶ | 2,28 x 10 ⁻⁴ |
| | Jpc | 0,99667 | 1,33 x 10 ⁻⁵ | -2,90 x 10 ⁻⁴ |
| (Co ²⁺ /RGO) _{eq,10} | Jpa | 0,99948 | 6,45 x 10 ⁻⁶ | 1,46 x 10 ⁻⁴ |
| | Jpc | 0,99873 | -1,53 x 10 ⁻⁵ | -,144 x 10 ⁻⁴ |

Para classificar o processo eletroquímico em questão quanto a sua reversibilidade ainda é necessário avaliar a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico, como apresentado na equação a seguir:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n \quad (10)$$

Na Figura 37, são apresentados os valores de ΔE em função de $\log v$ para os filmes (Co²⁺/GO)_{eq,n} reduzidos e não reduzidos e para o eletrodo de ITO sem filme. De acordo com os dados apresentados, o acréscimo na espessura nos filmes não reduzidos torna o processo menos irreversível, uma vez que o filme de (Co²⁺/GO)_{eq,10} apresentou um valor de ΔE mais próximo de $0,059/n$, em que $n = 1$ para o sistema Fe(CN)₆³⁻/ Fe(CN)₆⁴⁻ e próximo ao do eletrodo de ITO. Da mesma forma, a redução dos filmes de (Co²⁺/GO)_{eq,5} diminui o caráter irreversível do processo, uma vez que o filme (Co²⁺/RGO)_{eq,5} apresenta um comportamento semelhante ao do eletrodo de ITO e mais próximo ao valor de $0,059$ V, o mesmo comportamento não é observado no filme de (Co²⁺/GO)_{eq,10}. Cabe também destacar que a presença do filme no eletrodo aproximou o processo da reversibilidade, o que pode ser percebido quando se comparam os eletrodos com filme com o eletrodo sem filme. O eletrodo de ITO apresentou maior valor de ΔE do que os eletrodos com filme, com exceção dos eletrodos (Co²⁺/GO)_{eq,5} e (Co²⁺/RGO)_{eq,10}. Os demais gráficos e dados de cinética eletroquímica referentes ao eletrodo de ITO estão na Figura 42 e na Tabela 10 presentes em 9.1 – Anexo 1.

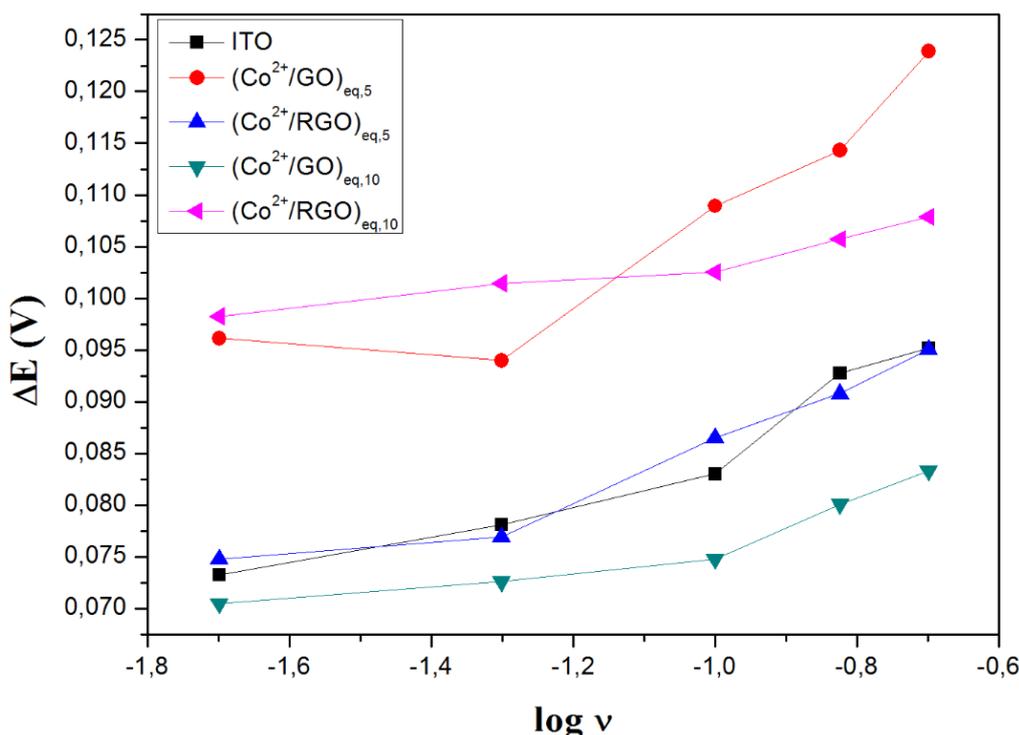


Figura 37 – Variação do Potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varreduras para os filmes de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$

Considerando todos os parâmetros apresentados relacionados a cinética eletroquímica, é possível afirmar que o processo de oxirredução do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por meio de eletrodo de ITO modificado com filme de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ pode ser classificado como quase reversível, ou seja, a velocidade de difusão de espécies químicas no sistema é comparável à taxa de transferência de carga.

5.5.2.2 – Filmes de Óxido de Grafeno e íons de Níquel

Na Figura 38 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos com os filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ em KCl (1mol.L^{-1}) em que a linha de cor preta em destaque representa o primeiro ciclo e a de cor vermelha representa o último ciclo. É possível observar nos gráficos que os filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ se comportam de forma semelhante aos filmes de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$, com valores da janela de corrente elétrica comparáveis, sofrem redução ao longo dos ciclos, fato que se apresenta na forma da diminuição da área interna dos voltamogramas e na diminuição de picos de redução (0,7 V). Além de que os filmes reduzidos já apresentam uma capacitância menor do que os filmes não reduzidos, uma vez que a capacidade de acúmulo de carga diminui com a restauração das ligações duplas conjugadas na folha gráfitica.

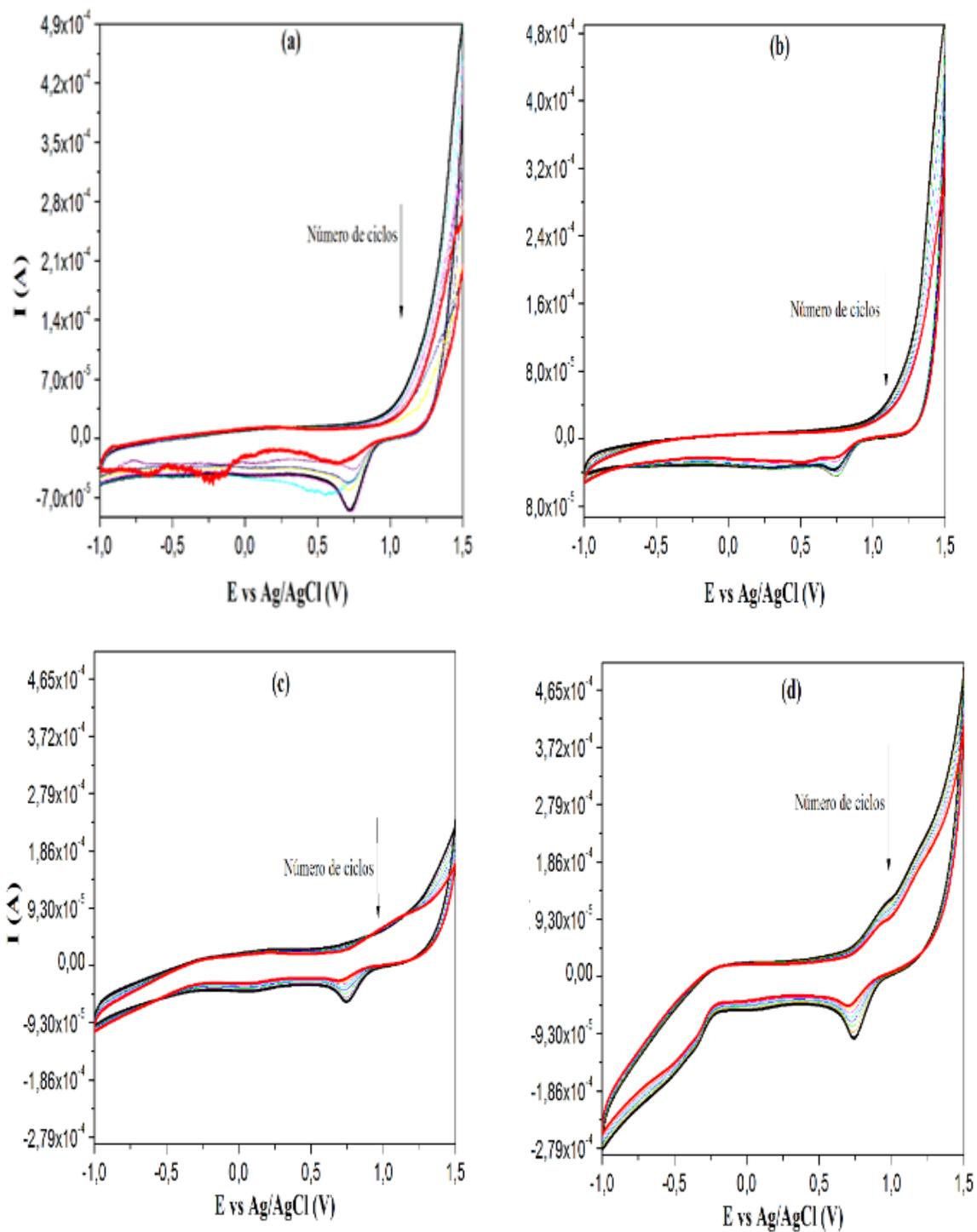


Figura 38 - Voltamogramas dos filmes em KCl (1 mol/L) (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$

Na Figura 39, são apresentados os voltamogramas cíclicos dos filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Os gráficos apresentam o formato característico desse sistema com um pico catódico e um pico anódico e com a densidade de corrente de pico aumentando à medida que aumenta a taxa de varredura, da mesma maneira que os filmes $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$.

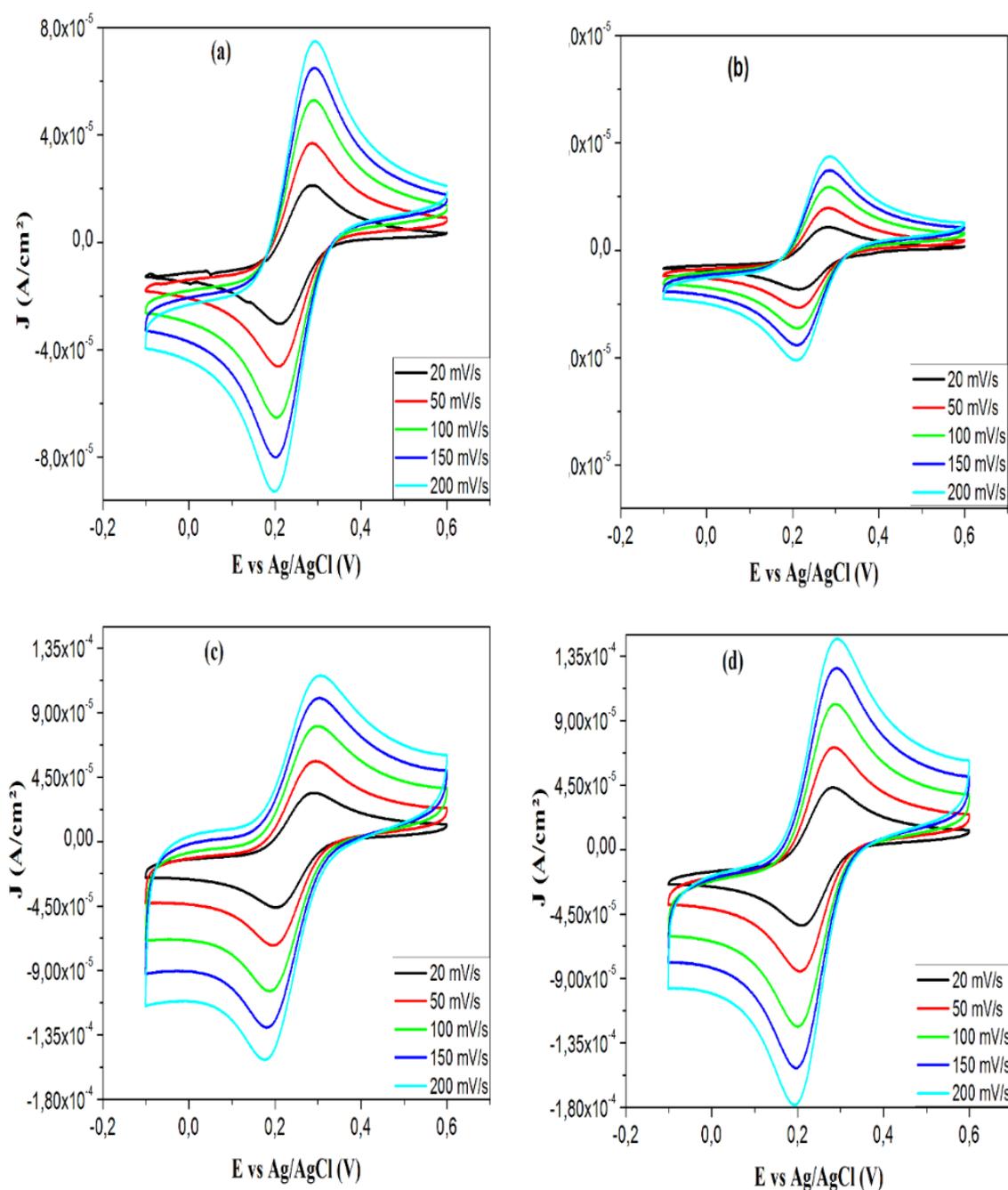


Figura 39 - Voltamogramas dos filmes em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (5×10^{-4} mol.L⁻¹) e KCl (1 mol.L⁻¹) (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$

Na Figura 40 são apresentados os gráficos que mostram como a densidade de corrente de pico varia com a raiz quadrada da taxa de varredura para filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ reduzidos e não reduzidos. A regressão linear dos dados apresentados no gráfico mostra que o coeficiente de linearidade é muito próximo de 1, o que evidencia que a densidade de corrente de pico varia linearmente com $v^{1/2}$, o que está de acordo com a equação de Randles-Sevcik. A informação mais relevante obtida a partir dos gráficos é que as densidades de corrente apresentam valores muito próximos em valor absoluto, o que indica um caráter mais reversível do que nos filmes de $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ reduzidos e não reduzidos. Essa última observação pode ser explicada se considerado o fato de que os filmes depositados com imersão na solução de sal de níquel apresentaram massa maior de GO como foi apresentado nos resultados de espectroscopia UV-Vis.

Tabela 8 - Dados da regressão linear dos gráficos da Figura 40

| Filme | | R² | Coefficiente linear | Coefficiente angular |
|--|-----|----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$ | Jpa | 0,99901 | $-2,83 \times 10^{-6}$ | $1,75 \times 10^{-4}$ |
| | Jpc | 0,99961 | $-8,76 \times 10^{-7}$ | $-2,04 \times 10^{-4}$ |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$ | Jpa | 0,9999 | $-3,48 \times 10^{-6}$ | $8,59 \times 10^{-5}$ |
| | Jpc | 0,99903 | $-2,12 \times 10^{-6}$ | $-8,60 \times 10^{-5}$ |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | Jpa | 0,99996 | $-3,23 \times 10^{-6}$ | $2,29 \times 10^{-4}$ |
| | Jpc | 0,99903 | $3,71 \times 10^{-6}$ | $-2,97 \times 10^{-4}$ |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | Jpa | 0,99985 | $-4,19 \times 10^{-6}$ | $3,39 \times 10^{-4}$ |
| | Jpc | 0,9997 | $5,79 \times 10^{-6}$ | $-4,1 \times 10^{-4}$ |

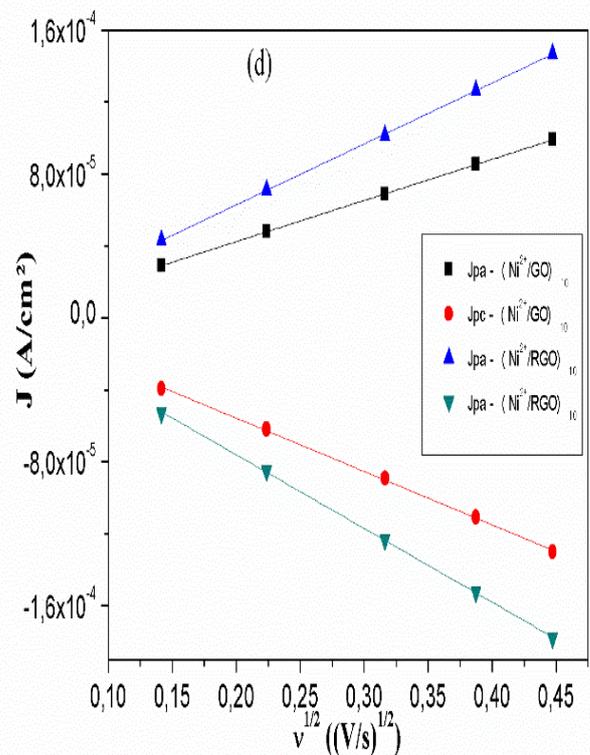
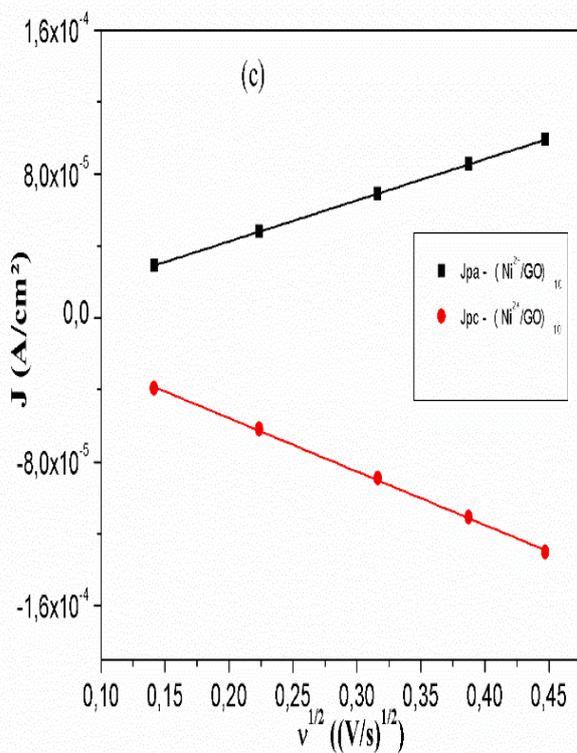
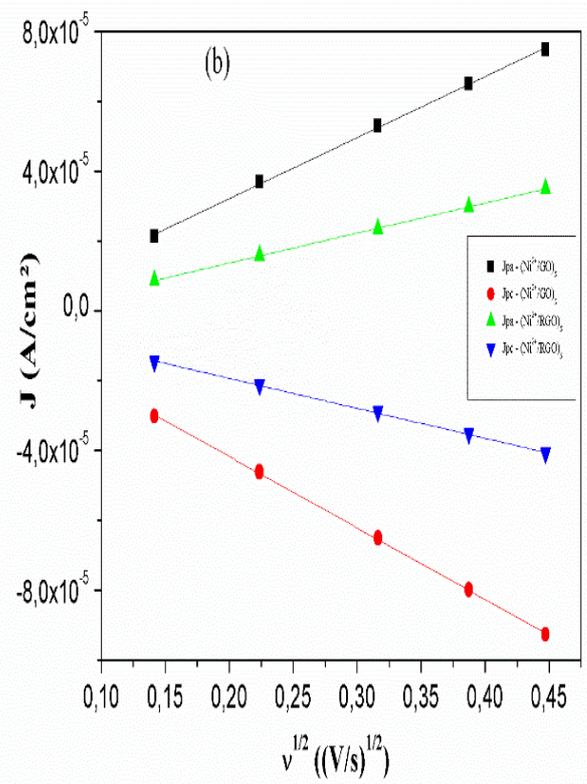
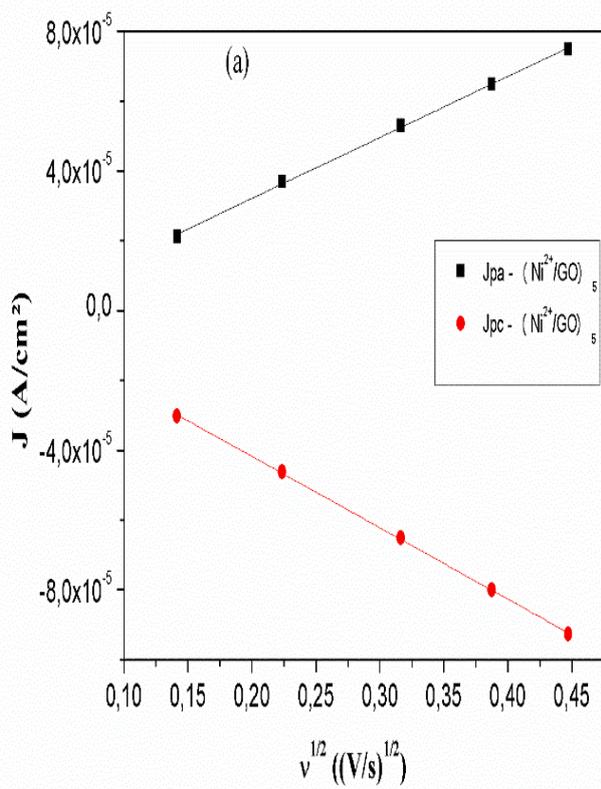


Figura 40 - Gráfico da Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para os filmes (a) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, (b) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, (c) $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ e (d) $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$

Na Figura 41 é mostrada variação do potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura com a finalidade de avaliar a reversibilidade do processo eletroquímico. A variação do potencial de pico apresentou uma tendência de crescimento ao se aumentar a taxa de varredura, ou seja, distanciando o processo da reversibilidade. Isso é mais perceptível em taxas de varreduras maiores que 50 mV/s ($\log v = -1,3$). Observa-se também que a deposição dos filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ diminui a reversibilidade do processo, uma vez que os valores de ΔE para os eletrodos com filmes são maiores do que para o eletrodo de ITO. Os filmes reduzidos apresentaram comportamento mais próximo da reversibilidade quando comparados aos filmes não reduzidos, cabendo destacar o filme $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$ que apresentou valor de ΔE mais próximo a $0,059/n$ em três taxas de varreduras diferentes (20, 50 e 100 mV/s).

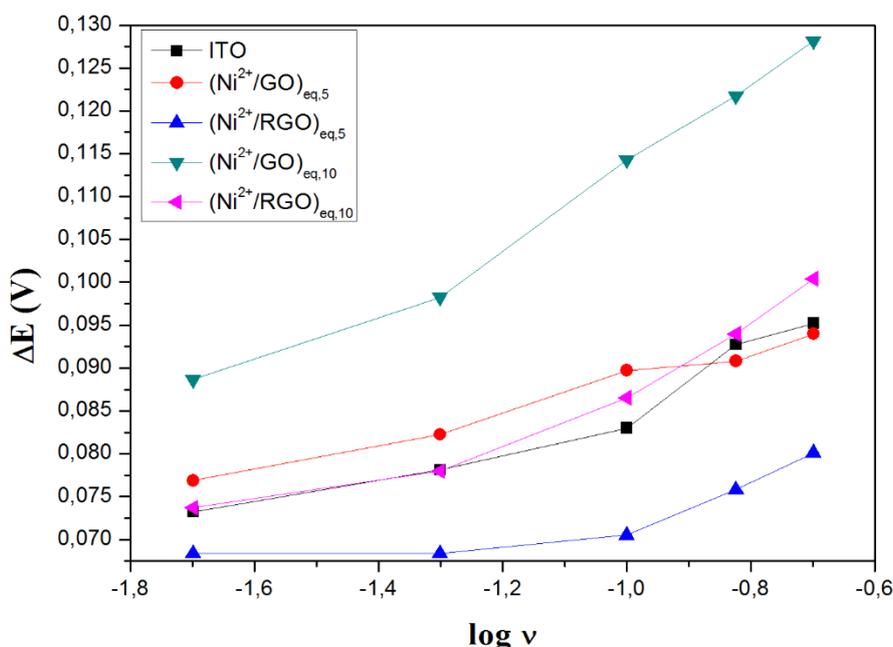


Figura 41 – Variação do potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura para os filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$, $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ e eletrodo de ITO

Considerando essas informações, o processo eletroquímico pode ser classificado também como quasi-reversível, embora os eletrodos feitos com íons de níquel tenham apresentado maior reversibilidade quando comparados aos eletrodos feitos com íons de cobalto. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de GO depositado nos filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$, conforme foi apresentado nos resultados de UV-Vis.

A Tabela 9 apresenta alguns parâmetros relativos à cinética eletroquímica do par redox ferri/ferrocianeto conduzida com os filmes $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ reduzidos e não reduzidos. A taxa de varredura escolhida para essa comparação foi de 100 mV/s e a constante padrão aparente de taxa de transferências de elétrons (k_{app}) foi obtida pelo método de Nicholson [98] na forma da equação a seguir:

$$k_{\text{app}} = \Psi * \left(\frac{3,14 * D * n * F * \nu}{R * T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

em que D é o coeficiente de difusão, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday ($96485,3 \text{ C.mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ideais ($8,31447 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (K). O termo Ψ é o parâmetro cinético que apresenta valores tabelados dependentes do valor da variação entre os potenciais de pico anódico e catódico. Ainda tratando sobre o valor do parâmetro cinético cabe destacar que:

- Se $\Psi > 7$, a reação é reversível.
- Se $0,001 < \Psi < 7$, a reação é quase reversível.
- Se $\Psi \leq 0,001$ o sistema é irreversível.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos dos filmes de $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ e $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},n}$ reduzidos e não reduzidos.

| Filme | ΔE (mV) | Ψ | k_{app} (cm.s^{-1}) |
|--|-----------------|--------|---|
| $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$ | 108,95 | 0,44 | 0,131 |
| $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$ | 86,52 | 0,91 | 0,271 |
| $(\text{Co}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 74,77 | 1,51 | 0,45 |
| $(\text{Co}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 102,54 | 0,54 | 0,161 |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},5}$ | 89,72 | 0,77 | 0,229 |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},5}$ | 70,50 | 2,26 | 0,674 |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 114,29 | 0,39 | 0,117 |
| $(\text{Ni}^{2+}/\text{RGO})_{\text{eq},10}$ | 86,52 | 0,91 | 0,271 |
| ITO | 73,24,8 | 1,00 | 0,298 |
| $(\text{PDAC}/\text{GO})_{\text{eq},10}$ | 190,43 | 0,14 | 0,030 |

Os valores encontrados pelo método de Nicholson para o parâmetro cinético corroboram a conclusão de que o processo é quase reversível, uma vez que o menor valor encontrado foi de 0,39. É possível notar que a maioria dos filmes $(M^{2+}/GO)_{eq,n}$ apresentou uma redução no valor de ΔE após a redução química. A constante padrão aparente de taxa de transferência de elétrons aumenta em todos os filmes após a redução, cabendo destacar o filme $(Ni^{2+}/RGO)_{eq,5}$ que apresentou um aumento de aproximadamente três vezes o valor do filme não reduzido, além de apresentar o valor mais próximo da condição de reversibilidade dada por $\Delta E = 59$ mV.

Para fins de comparação também são apresentados os dados obtidos com o mesmo método para o filme de $(PDAC/GO)_{eq,10}$, que é um filme que apresenta um caráter isolante acentuado com um alto valor de ΔE , e baixos valores de Ψ e k_{app} , quando comparados aos demais filmes. Os demais dados relativos a cinética eletroquímica para o filme $(PDAC/GO)_{eq,10}$ estão em 9.2 – Anexo 2.

Apesar da comparação entre os filmes mostrar que há um maior caráter de reversibilidade no processo que envolve os filmes de $(Ni^{2+}/GO)_{eq,n}$, os filmes apresentaram comportamentos eletroquímicos equiparáveis. Tudo leva a crer que possuem uma estrutura semelhante e que obviamente não apresentam em sua estrutura íons metálicos, apenas se diferenciando pela quantidade de GO depositado sobre cada um dos eletrodos, o que explica o comportamento dos filmes $(Ni^{2+}/GO)_{eq,n}$. Dessa forma, os dados obtidos por voltametria cíclica também corroboram com a hipótese de que os íons metálicos apesar de atuarem na deposição não fazem parte da estrutura dos filmes de GO.

6 – Conclusões e perspectivas

A produção de filmes ultrafinos $(M^{2+}/GO)_n$ por meio técnica de automontagem mostrou ser viável, como mostrado na discussão dos resultados de espectroscopia UV-vis. O pH da suspensão de GO é um dos parâmetros decisivos para a produção dos filmes. Em meio ácido (pH=3) a massa de GO adsorvido é maior pois a repulsão eletrostática entre as folhas é minimizada e isso favorece a sua aproximação e acomodação no substrato. Entretanto, a suspensão de GO é instável em meio ácido e, invariavelmente leva à aglomeração e sedimentação das folhas de GO.

Outro parâmetro de deposição importante é o sal de íon metálico. Assim como a diminuição do pH, os íons metálicos blindam as cargas negativas das folhas de GO, o que

também minimiza a repulsão eletrostática e favorece a adsorção. A variação dos tempos de imersão do substrato na suspensão de GO como forma de simular as condições de equilíbrio e não-equilíbrio permitem também controlar a cinética de adsorção e, portanto, a massa de GO adsorvido. Os resultados desse estudo indicam que a melhor condição experimental para a produção de filmes ultrafinos de GO a partir de suspensão em pH = 11 é aquela em que a imersão do substrato na suspensão de GO é breve, em torno de 30 s, e quando alternada com a imersão na solução de acetato de níquel. A redução fotoquímica se mostrou ineficiente, ao contrário de outros filmes de GO e materiais como amido e TiO₂, o que pode ser explicado pela ausência de espécie química doadora de elétrons nos filmes (M²⁺/GO)_{eq.n.}. O uso de hidrazina se mostrou um meio eficiente para redução parcial dos filmes de GO, já que a hidrazina reage especificamente com os grupos epóxidos. A eficiência da redução química é confirmada pelos resultados de espectroscopia UV-Vis, medidas de resistência elétrica e os experimentos de voltametria cíclica. Dessa forma, o filme reduzido apresenta potencial para ser usado como sensor eletroquímico.

As perspectivas futuras para esse trabalho são:

- Realizar medidas de espectroscopia no Infravermelho visando elucidar a estrutura dos filmes ultrafinos, uma vez que essa técnica pode confirmar a formação de ligação hidrogênio entre as folhas de GO e descartar em definitivo a coordenação dos cátions.
- Realizar medidas de potencial de superfície dos filmes ultrafinos após a imersão na suspensão de GO e nas soluções de Co²⁺ e Ni²⁺ para confirmar a presença dos íons após a imersão e enxágue.
- Realizar deposição de filmes com outros íons metálicos como Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ para verificar a generalidade do mecanismo de blindagem de carga superficial proposto neste trabalho.

8 – Referências

- [1] Ferreira, Marystela, Junior, Osvaldo, Róz, Alessandra, *Grandes Áreas da Nanociência: Coleção Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações* Volume 2, n.d. <https://books.google.com/books?hl=pt-BR&lr=&id=B9esCQAAQBAJ&pgis=1> (accessed March 15, 2016).
- [2] G. Decher, *Layer-by-Layer Assembly (Putting Molecules to Work)*, in: *Multilayer Thin Film. Seq. Assem. Nanocomposite Mater. Second Ed.*, 2012: pp. 1–21. doi:10.1002/9783527646746.ch1.
- [3] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, *Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?*, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. doi:10.1590/S0100-40422013001000009.
- [4] A. Geim, K. Novoselov, *Graphene — the perfect atomic lattice*, *R. Swedish Acad. Sci.* 181 (2011) 1283. doi:10.3367/UFNr.0181.201112d.1283.
- [5] C.A. Dartora, M.J. Saldaña Jimenez, F. Zanella, *Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+ 2)-D e o grafeno.*, *Cad. Bras. Ensino Física.* 37 (2015).
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *The rise of graphene*, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849>.
- [7] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Advances in Physics Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*, (2011) 37–41. doi:10.1080/00018732.2011.582251.
- [8] J. Silva, *Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno*, (2013) 93.
- [9] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, *Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?*, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. doi:10.1590/S0100-40422013001000009.
- [10] M. Pumera, *Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry.*, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4146–57. doi:10.1039/c002690p.
- [11] S.D. Somani, S.B. Pawar, *Graphene : A Review*, (2016) 375–378.
- [12] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. doi:10.1002/adma.201001068.

- [13] A.S. CHAVES, E.C. VALADARES, E.G. ALVES, *Aplicações da Física Quântica: do transistor à nanotecnologia*, São Paulo Livraria Da Física. (2005).
- [14] M. a. Gross, M.J. a. Sales, M. a. G. Soler, M. a. Pereira-da-Silva, M.F.P. da Silva, L.G. Paterno, Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing, *RSC Adv.* 4 (2014) 17917. doi:10.1039/c4ra01469c.
- [15] M. Yang, Y. Hou, N.A. Kotov, Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques, *Nano Today.* 7 (2012) 430–447. doi:10.1016/j.nantod.2012.08.006.
- [16] Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S. Kim, Y. Hu, M.K. Yakes, W.A. De Heer, P.E. Sheehan, E. Riedo, Nanoscale Tunable Reduction of Graphene oxide for Graphene Electronics, *0* (2010) 1373–1376.
- [17] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [18] S. Das, P. Sudhagar, Y.S. Kang, W. Choi, Graphene synthesis and application for solar cells, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 299–319. doi:10.1557/jmr.2013.297.
- [19] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 323–327. doi:10.1021/nl072838r.
- [20] M. Zhou, Y. Zhai, S. Dong, Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide., *Anal. Chem.* 81 (2009) 5603–13. doi:10.1021/ac900136z.
- [21] Y. Song, H. Lee, J. Ko, J. Ryu, M. Kim, D. Sohn, Preparation and Characterization of Surfactant-Exfoliated Graphene, *35* (2014) 2009–2012.
- [22] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- [23] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P.M. Ajayan, N. a. Koratkar, Wetting transparency of graphene, *Nat. Mater.* 11 (2012) 217–222. doi:10.1038/nmat3228.
- [24] J. Molina, J. Fernández, J.C. Inés, A.I. Del Río, J. Bonastre, F. Cases, Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics, *Electrochim. Acta.* 93 (2013) 44–52. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.071.
- [25] S.-J. Chang, M.S. Hyun, S. Myung, M.-A. Kang, J.H. Yoo, K.G. Lee, B.G. Choi, Y. Cho, G. Lee, T.J. Park, Graphene growth from reduced graphene oxide by

- chemical vapour deposition: seeded growth accompanied by restoration, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22653. doi:10.1038/srep22653.
- [26] R.K. Upadhyay, N. Soin, S.S. Roy, Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review, *RSC Adv.* 4 (2014) 3823. doi:10.1039/c3ra45013a.
- [27] L. Kavan, J.H. Yum, M. Grätzel, Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets, *ACS Nano.* 5 (2011) 165–172. doi:10.1021/nn102353h.
- [28] T. Gan, S. Hu, Electrochemical sensors based on graphene materials, *Microchim. Acta.* 175 (2011) 1–19. doi:10.1007/s00604-011-0639-7.
- [29] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature.* 442 (2006) 282–286. doi:10.1038/nature04969.
- [30] I. V. Lightcap, T.H. Kosel, P. V. Kamat, Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 577–583. doi:10.1021/nl9035109.
- [31] F. Wan, J.-Z. Guo, X.-H. Zhang, J.-P. Zhang, H.-Z. Sun, Q. Yan, D.-X. Han, L. Niu, X.-L. Wu, In-situ-binding Sb Nanospheres on Graphene via Oxygen Bonds as Superior Anode for Ultrafast Sodium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2016) acsami.5b12242. doi:10.1021/acsami.5b12242.
- [32] a. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250. doi:10.1351/pac199163091247.
- [33] J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan, Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3137–3140. doi:10.1021/nl8013007.
- [34] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide., *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240. doi:10.1039/b920539j.
- [35] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene oxide thin films: influence of chemical structure and deposition methodology., *Langmuir.* 31 (2015) 2697–705. doi:10.1021/la5029178.
- [36] C. Xu, Z. Chen, X. Fu, Graphene oxide-mediated formation of freestanding, thickness controllable metal oxide films, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 12889. doi:10.1039/c1jm12159f.
- [37] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, Fabrication of novel magnetic

- chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue, *J. Hazard. Mater.* 215–216 (2012) 272–279. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.068.
- [38] J.S. Park, S.M. Cho, W.-J. Kim, J. Park, P.J. Yoo, Fabrication of graphene thin films based on layer-by-layer self-assembly of functionalized graphene nanosheets., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 360–368. doi:10.1021/am100977p.
- [39] Y. Cetinkaya, Ö. Metin, M. Balci, Reduced graphene oxide supported nickel–palladium alloy nanoparticles as a superior catalyst for the hydrogenation of alkenes and alkynes under ambient conditions, *RSC Adv.* 6 (2016) 28538–28542. doi:10.1039/C5RA25376D.
- [40] S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking., *ACS Nano.* 2 (2008) 572–578. doi:10.1021/nn700349a.
- [41] W. Yang, K.R. Ratinac, S.R. Ringer, P. Thordarson, J.J. Gooding, F. Braet, Carbon nanomaterials in biosensors: Should you use nanotubes or graphene, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 2114–2138. doi:10.1002/anie.200903463.
- [42] J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Shi, M. Ye, Layer-by-layer self-assembly of graphene nanoplatelets, *Langmuir.* 25 (2009) 6122–6128. doi:10.1021/la900126g.
- [43] Y.T. Liu, Q.P. Feng, X.M. Xie, X.Y. Ye, The production of flexible and transparent conductive films of carbon nanotube/graphene networks coordinated by divalent metal (Cu, Ca or Mg) ions, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3371–3375. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.055.
- [44] L.J. Cote, F. Kim, J. Huang, *Langmuir # Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers* *Langmuir - Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers*, 131 (2009) 1043–1049. doi:10.1021/ja806262m.
- [45] Y. Yamada, Y. Suzuki, H. Yasuda, S. Uchizawa, K. Hirose-Takai, Y. Sato, K. Suenaga, S. Sato, Functionalized graphene sheets coordinating metal cations, *Carbon N. Y.* 75 (2014) 81–94. doi:10.1016/j.carbon.2014.03.036.
- [46] C.L. de Carvalho, *Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno*, Universidade de Brasília, 2016.
- [47] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 291–312. doi:10.1039/c3cs60303b.

- [48] A. Alazmi, S. Rasul, S.P. Patole, P.M.F.J. Costa, Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide, *Polyhedron*. (2016). doi:10.1016/j.poly.2016.04.044.
- [49] Y.H. Ng, A. Iwase, N.J. Bell, A. Kudo, R. Amal, Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions, *Catal. Today*. 164 (2011) 353–357. doi:10.1016/j.cattod.2010.10.090.
- [50] G. K. Ramesha, S. Sampath, Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films : An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study, *Phys. Chem C*. 113 (2009) 7985–7989.
- [51] B. Devadas, M. Rajkumar, Electrochemically reduced graphene oxide/neodymium hexacyanoferrate modified electrodes for the electrochemical detection of paracetamol, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3339–3349. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7043339.pdf>.
- [52] M.C. Kim, G.S. Hwang, R.S. Ruoff, Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 2–6. doi:10.1063/1.3197007.
- [53] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS Nano*. 2 (2008) 1487–1491. doi:10.1021/nn800251f.
- [54] D. Joung, a Chunder, L. Zhai, S.I. Khondaker, High yield fabrication of chemically reduced graphene oxide field effect transistors by dielectrophoresis., *Nanotechnology*. 21 (2010) 165202. doi:10.1088/0957-4484/21/16/165202.
- [55] S. Stankovich, D. a. Dikin, R.D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [56] O. Akhavan, E. Ghaderi, Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20214–20220. doi:10.1021/jp906325q.
- [57] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503. doi:10.1021/nl072090c.
- [58] Ferreira, Marystela, Junior, Osvaldo, Róz, Alessandra, Nanoestruturas: Coleção Nanociência E Nanotecnologia: Princípios E Aplicações Volume 1, n.d.

- [59] A.R. Baggio, Propriedades Rovibracionais e Elétricas de Ftalocianinas Metaladas sob Interação com Amônia: Uma Abordagem Teórico-Experimental para o Desenvolvimento de Sensores, Universidade de Brasília, 2014.
- [60] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, O.N. de Oliveira Jr, Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica De Automontagem: Preparação, Propriedades E Aplicações., *Quim. Nova.* 24 (2001) 228–235.
- [61] M. Ferreira, W. Caetano, R. Itri, M. Tabak, O.N. Oliveira, Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), *Quim. Nova.* 28 (2005) 502–510. doi:10.1590/S0100-40422005000300024.
- [62] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, D.K. Schwartz, Langmuir-Blodgett Films, *Science* (80-.). 263 (1994) 1726–1733. doi:10.1126/science.8134836.
- [63] E. Marc, D. Magali, From biological membranes to biomimetic model membranes, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 14 (2010) 719–736. <http://popups.ulg.ac.be/Base/document.php?id=6568>.
- [64] A.C. Santos, R.A.S. Luz, L.G.F. Ferreira, J. Ribeiro, C. Silva, F.N. Crespilho, Organização supamolecular da ftalocianina de cobalto (II) e seu efeito na oxidação do aminoácido cisteína, *Quim. Nova.* 33 (2010) 539–546.
- [65] D.W. Lee, T.-K. Hong, D. Kang, J. Lee, M. Heo, J.Y. Kim, B.-S. Kim, H.S. Shin, Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxides, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3438. doi:10.1039/c0jm02270e.
- [66] Y. Wang, S.W. Tong, X.F. Xu, B. Özyilmaz, K.P. Loh, Interface engineering of layer-by-layer stacked graphene anodes for high-performance organic solar cells, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1514–1518. doi:10.1002/adma.201003673.
- [67] L.C. Pimentel, Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados aplicados na conversão de energia solar, (2012).
- [68] J.G.M. Santos, J.R. Souza, C.J. Letti, M.A.G. Soler, P.C. Morais, L.G. Paterno, Iron Oxide Nanostructured Electrodes for Detection of Copper (II) Ions, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 6614–6623. doi:10.1166/jnn.2014.9379.
- [69] J.R. Siqueira Júnior, Filmes automontados de nanotubos de carbono aplicados em sensores, *Qu.* 24 (2010) 113.
- [70] Y. Lvov, G. Decher, H. Moehwald, Assembly, structural characterization, and

- thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine), *Langmuir*. 9 (1993) 481–486. doi:10.1021/la00026a020.
- [71] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, Layer-by-layer assembled multicomposite films, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 3 (1998) 32–39. doi:10.1016/S1359-0294(98)80039-3.
- [72] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, Proof of Multilayer Structural Organization in Self-Assembled Polycation Polyanion Molecular Films, *Thin Solid Films*. 244 (1994) 772–777. doi:10.1016/0040-6090(94)90569-x.
- [73] T. Radeva, *Physical Chemistry of Polyelectrolytes (Surfactant Science)*, New York, 2001. <http://www.amazon.com/Physical-Chemistry-Polyelectrolytes-Surfactant-Science/dp/0824704630?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=teckhie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0824704630>.
- [74] N.G. Hoogeveen, M. a. C. Stuart, G.J. Flier, Polyelectrolyte Adsorption on Oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 146–157. doi:http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.0444.
- [75] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, 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*. 210–211 (1992) 831–835. doi:10.1016/0040-6090(92)90417-A.
- [76] G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov, J. Schmitt, New nanocomposite films for biosensors: Layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA, *Biosens. Bioelectron.* 9 (1994) 677–684. doi:10.1016/0956-5663(94)80065-0.
- [77] M. Schönhoff, Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties, *J. Phys. Condens. Matter*. 15 (2003) R1781–R1808. doi:10.1088/0953-8984/15/49/R01.
- [78] K. Lowack, C.A. Helm, Molecular Mechanisms Controlling the Self-Assembly Process of Polyelectrolyte Multilayers, *Macromolecules*. 31 (1998) 823–833. doi:10.1021/ma9614454.
- [79] R.S. Pontes, M. Raposo, C.S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O.N. Oliveira, Non-equilibrium adsorbed polymer layers via hydrogen bonding, *Phys. Status*

- Solidi Appl. Res. 173 (1999) 41–50. doi:10.1002/(SICI)1521-396X(199905)173:1<41::AID-PSSA41>3.0.CO;2-Q.
- [80] R.S. Pontes, Adsorção e fluorescência em filmes automontados de polianilina (PAN) e poli(p-fenileno vinileno)(PPV), Universidade de São Paulo, 1999.
- [81] L. Guardia, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, R. Rozada, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation, Carbon N. Y. 50 (2012) 1014–1024. doi:10.1016/j.carbon.2011.10.005.
- [82] N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, M.R. Böhmer, Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes, Langmuir. 12 (1996) 3675–3681. doi:10.1021/la951574y.
- [83] M. Raposo, O.N. Oliveira, Energies of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Layer-by-Layer Films, Langmuir. 16 (2000) 2839–2844. doi:10.1021/la990945y.
- [84] E.C. Venancio, L.G. Paterno, N. Consolin Filho, C.E. Borato, A. Firmino, L.H.C. Mattoso, Influence of the pH and substrate immersion time on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) in self-assembled films, J. Braz. Chem. Soc. 16 (2005) 558–564.
- [85] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, Adsorption mechanisms in layer-by-layer films, Brazilian J. Phys. 28 (1998) 00–00. doi:10.1590/S0103-97331998000400014.
- [86] Í.A. Costa, Filmes de Nanopartículas de TiO₂ e Óxido de Grafeno para Fotocatálise, Universidade de Brasília, 2016.
- [87] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets., Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 101–105. doi:10.1038/nano.2007.451.
- [88] B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the growth of multilayer thin films by LBLma011349p.pdf, (2002) 889–897.
- [89] P.P. Peregrino, M.J. a Sales, M.F.P. Da Silva, M. a G. Soler, L.F.L. Da Silva, S.G.C. Moreira, L.G. Paterno, Thermal and electrical properties of starch-graphene oxide nanocomposites improved by photochemical treatment, Carbohydr. Polym. 106 (2014) 305–311. doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.008.
- [90] K.K. Manga, Y. Zhou, Y. Yan, K.P. Loh, Multilayer hybrid films consisting of alternating graphene and titania nanosheets with ultrafast electron transfer and

- photoconversion properties, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3638–3643. doi:10.1002/adfm.200900891.
- [91] L. Zhang, S. Diao, Y. Nie, K. Yan, N. Liu, B. Dai, Q. Xie, A. Reina, J. Kong, Z. Liu, Photocatalytic patterning and modification of graphene, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2706–2713. doi:10.1021/ja109934b.
- [92] J.C. Ye, S. Charnvanichborikarn, M. a. Worsley, S.O. Kucheyev, B.C. Wood, Y.M. Wang, Enhanced electrochemical performance of ion-beam-treated 3D graphene aerogels for lithium ion batteries, *Carbon N. Y.* 85 (2015) 269–278. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.097.
- [93] M. Barathi, a. S. Krishna Kumar, C.U. Kumar, N. Rajesh, Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride, *RSC Adv.* 4 (2014) 53711–53721. doi:10.1039/C4RA10006A.
- [94] K. Rubešová, T. Hlášek, V. Jakeš, P. Matějka, J. Oswald, P. Holzhauser, Ytterbium and erbium derivatives of 2-methoxyethanol and their use in the thin film deposition of Er-doped Yb₃Al₅O₁₂, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 70 (2014) 142–148. doi:10.1007/s10971-014-3283-y.
- [95] E.R. Gonzalez, Métodos de determinação de parâmetros cinéticos de processos eletródicos, *Quim. Nova.* (1982) 38–42.
- [96] C. Brett, A. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, Springer. (1993) 427. doi:10.1002/anie.199419892.
- [97] D. a. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Couch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8^a edição, São Paulo, 2008.
- [98] R.S. Nicholson, Theory and Application of Cyclic Voltammetry f m Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351–1355. doi:10.1021/ac60230a016.

9 - Anexos

9.1 – Anexo 1

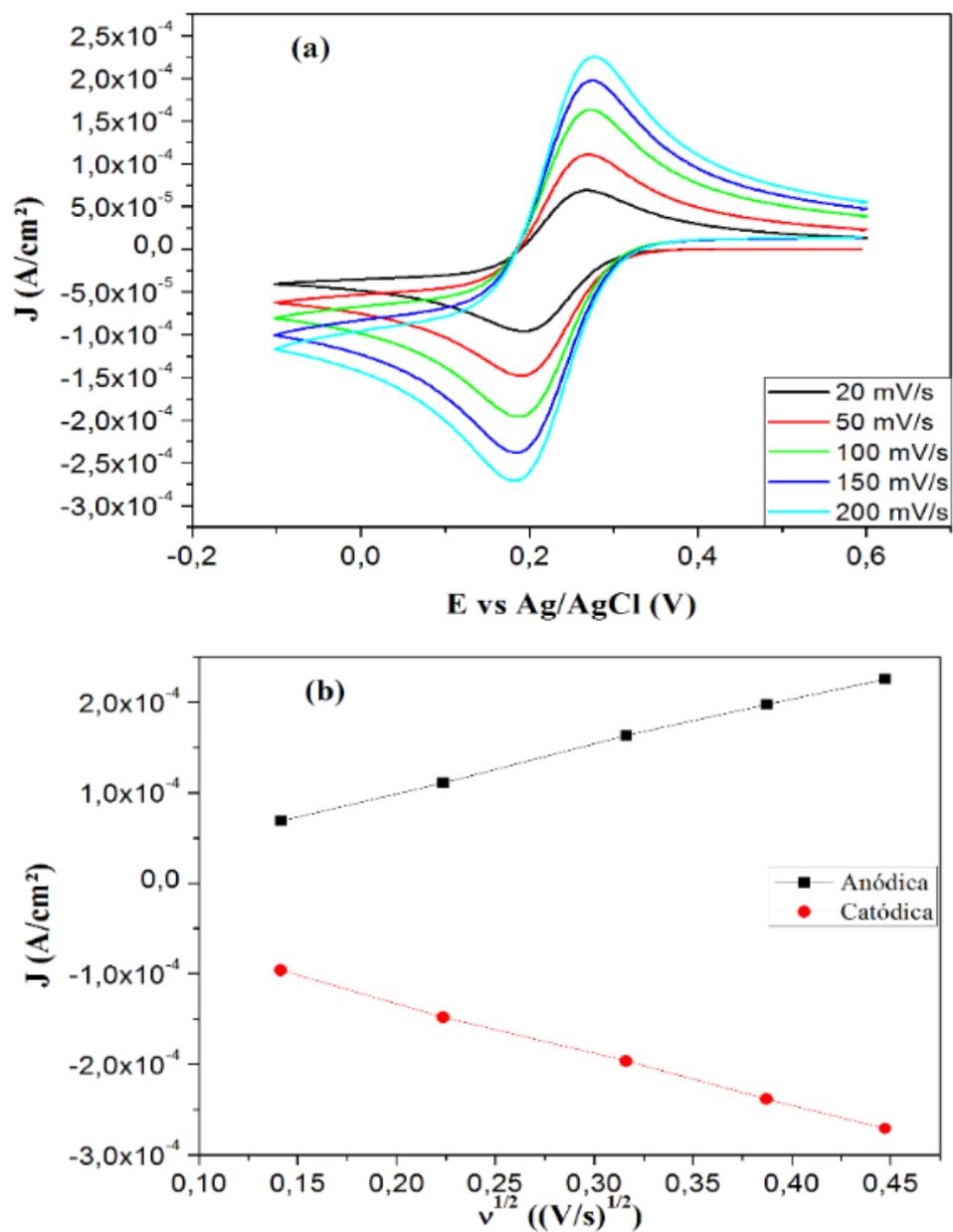


Figura 42 - Gráficos do experimento de eletroquímica com o eletrodo de ITO sem filme (a) Voltamograma do eletrodo na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em KCl (1 mol.L^{-1}) (b) Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura (

Tabela 10 - Dados da regressão obtidos do gráfico de Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para o eletrodo de ITO

| Eletrodo de ITO | | |
|-----------------------------|--|--|
| | J_{pa} (A/cm²) | J_{pc} (A/cm²) |
| Coefficiente angular | $5,16229 \times 10^{-4}$ | $-1,76917 \times 10^{-5}$ |
| Coefficiente linear | $-3,39599 \times 10^{-6}$ | $-5,67834 \times 10^{-4}$ |
| R² | 0,99865 | 0,99875 |

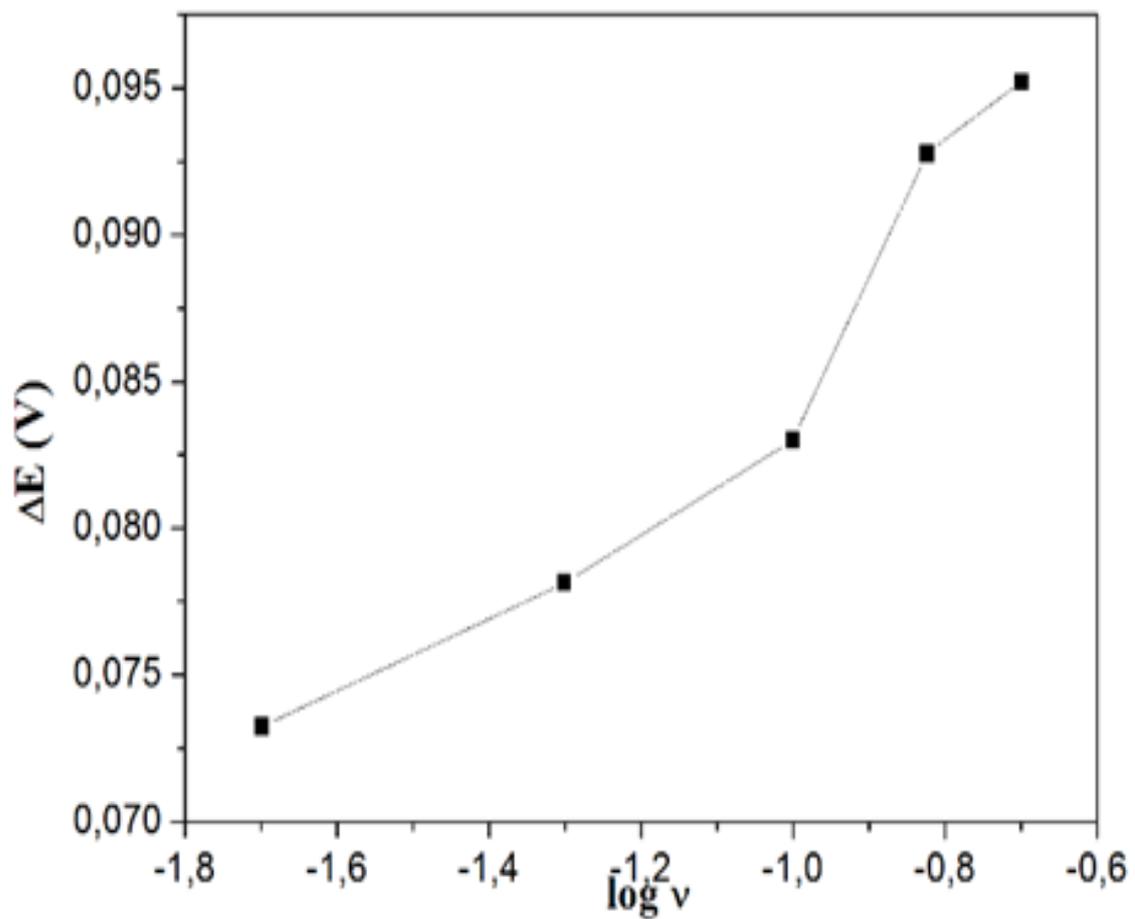


Figura 43 - Gráfico da diferença de potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura para o eletrodo de ITO

9.2 – Anexo 2

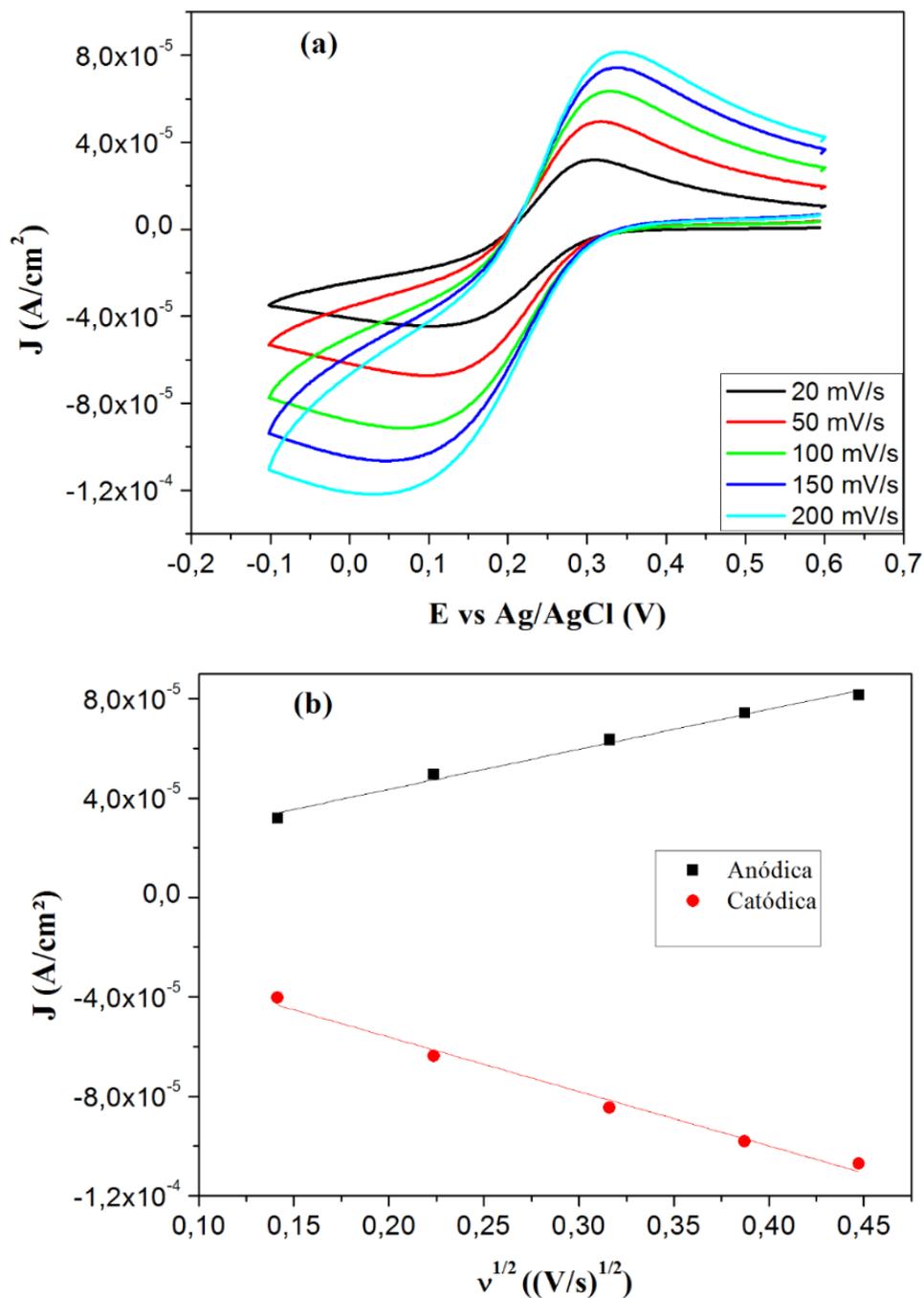


Figura 44 – (a) Voltamograma cíclica do filme (PDAC/GO)_{eq,10} em Fe(CN)₆⁻¹ (5×10^{-4} mol.L⁻¹) e KCl (1 mol.L⁻¹) (b) Gráfico da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura

Tabela 11 - Dados da regressão obtidos do gráfico de Densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura para o filme (PDAC/GO)_{eq,10}

| Filme de (PDAC/GO)_{eq,10} | | |
|---|--|--|
| | J_{pa} (A/cm²) | J_{pc} (A/cm²) |
| Coefficiente angular | $1,60965 \times 10^{-4}$ | $-2,18894 \times 10^{-4}$ |
| Coefficiente linear | $1,13699 \times 10^{-5}$ | $-1,2374 \times 10^{-5}$ |
| R² | 0,98774 | 0,98396 |

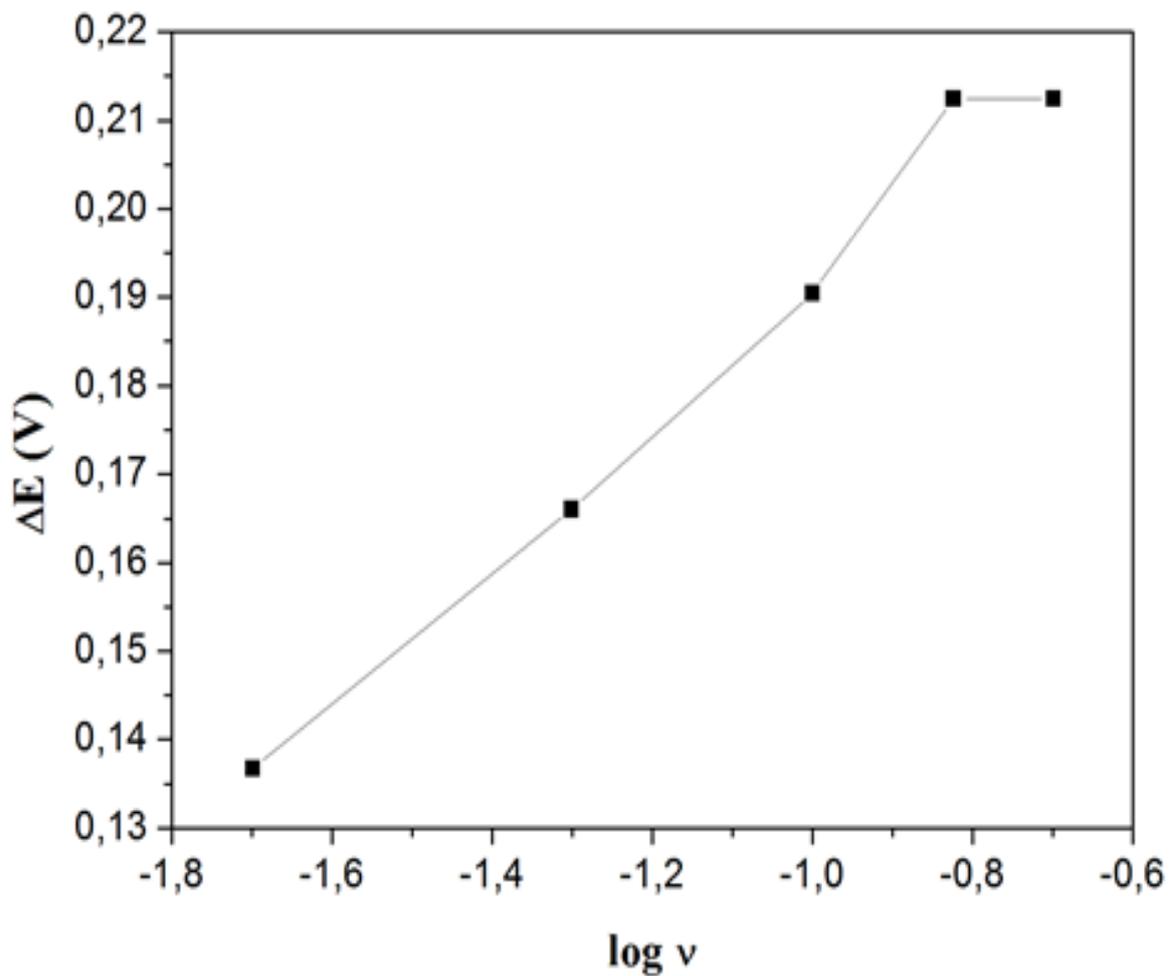


Figura 45 - Diferença de Potencial de pico em função do logaritmo da taxa de varredura