



Universidade de Brasília
Programa de Pós-graduação em Química
Instituto de Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais -
LABPOLN
Dissertação de Mestrado

Filmes Automontados de Amido e Óxido de Grafeno Reduzido por
Radiação UV para Detecção de Gases

Priscilla Pereira Peregrino

Orientador: Leonardo Giordano Paterno

Brasília, DF

2018



Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Filmes Automontados de Amido e Óxido de Grafeno Reduzido por
Radiação UV para Detecção de Gases

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química (PPGQ),
como requisito para obtenção do
título de Mestre em Química, sob
orientação do Prof. Dr. Leonardo
G. Paterno.

Priscilla Pereira Peregrino

Brasília, DF

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Priscilla Pereira Peregrino**, matrícula nº **16/0095565**, intitulada "**Filmes Automontados de Amido de Óxido de Grafeno Reduzido por Radiação UV para Detecção de Gases**", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 1 de março de 2018.

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

Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca
Membro Titular (PSI - EPUSP)

Prof.^a Dra. Ingrid Távora Weber
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 1 de março de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo G. Paterno pela orientação e inúmeros ensinamentos ao longo desta jornada. À Prof. Dra. Maria José Sales por me acompanhar e guiar com seus conselhos e conhecimento.

Agradeço ao Luís Miguel (Cnano-UnB) pelo auxílio com as análises de Raman, ao Prof. Dr. Sanclayton Moreira (UFPA) pelas análises de FTIR, aos técnicos do LMM (IB-UnB) pelas imagens de MEV e ao Prof. Dr. Fernando e alunos (José e Guilherme) por fornecer dos microeletrodos interdigitados, além de auxiliar nas medidas elétricas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Ingrid Távora Weber (IQ-UnB), Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca (PSI-USP) e Prof. Dr. João Batista Lópes Martins (IQ-UnB) pelo aceite e participação.

À CAPES pela bolsa concedida, ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Instituto de Química pelo suporte acadêmico e financeiro para participações em congressos científicos e desenvolvimento de minhas atividades, assim como à FAP pelo auxílio financeiro para minha visita técnica.

Aos meus colegas de laboratório, Caio, Ítalo, Pri, Amanda, Emiliano, Michele, pelo companheirismo e amizade, especialmente ao Alan pelas conversas e ensinamentos sobre química e sobre a vida.

Agradeço aos meus pais, Suely e Fernando por me permitirem a existência neste mundo, por me apoiarem e acompanharem ao longo desta caminhada e pelo amor incondicional que sempre me proporcionaram. Às minhas irmãs Camilla, Ludmila e Fernanda, por todo apoio e amizade durante nossas vidas. Ao Bruno por me aconselhar e por sua amizade, aos meus amados sobrinhos Mateo e Clarice, por me proporcionarem momentos de muita alegria. Enfim, agradeço a todas as pessoas queridas da minha família.

Ao Thiago pelo companheirismo infinito, compreensão e amizade, à Roberta pelos conselhos e por me ajudar no meu amadurecimento durante esse processo. A todos os meus queridos amigos que me apoiaram e me deram sempre muitas alegrias: Regina, Gisa, Raquel, Gaby, Marcos Paulo, Diego, Luiz, Bruno, Vick, Tata, Babi, Luzia, Jonas, Bella, Manu e às bailarinas da escola de dança Yallah que também sempre me apoiaram.

RESUMO

Este trabalho propõe desenvolver filmes ultrafinos de nanocompósitos de amido (AM), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) e estudar suas propriedades elétricas para aplicação em sensores químicos condutométricos para detecção de gases. O RGO é escolhido porque sua condutividade elétrica é sensível à presença e à concentração de certas substâncias de interesse diverso. O AM é um biopolímero de baixo custo, que apresenta grupos oxigenados compatíveis com o GO e que serve para a estruturação do filme sobre o substrato/eletrodo. Os filmes são depositados pela técnica de automontagem (LbL) sobre substratos de quartzo e lâminas de vidro com microeletrodos interdigitados de ouro e a massa de materiais adsorvidos estimada indiretamente por espectroscopia UV-vis. A redução da fase GO para RGO que visa aumentar a condutividade do filme é realizada por tratamento fotoquímico e avaliada por espectroscopias de absorção UV-vis e Raman. As propriedades elétricas dos filmes são investigadas por medidas de resistência elétrica. Os dados de espectroscopia UV-Vis mostram que a absorbância do filme em aproximadamente 230 nm, referente à fase GO, aumenta linearmente com o número de ciclos de imersão do substrato de quartzo nas suspensões de AM e GO durante a deposição do filme. Isso permite inferir que a cada ciclo de imersão a mesma massa de GO e, por consequência de AM, é depositada. Como o AM é uma espécie eletricamente neutra, mas dotada de grupos hidroxila, interage com o GO por meio de ligação de hidrogênio, hipótese confirmada por espectroscopia no infravermelho (FT-IR). Quando os filmes são submetidos ao tratamento fotoquímico constata-se que a fase GO é gradativamente reduzida a RGO. Por meio de um estudo cinético conduzido por espectroscopia UV-Vis é possível identificar que a reação de redução fotoquímica é de primeira ordem. Além disso, verifica-se que o AM tem papel decisivo na redução, pois em filmes em que o AM é substituído por um polieletrólito catiônico (hidroclorato de poli (dialil dimetilamônio), PDAC), a cinética, apesar de continuar de primeira ordem, é muito mais lenta. A resistência elétrica dos filmes depositados sobre microeletrodos varia na presença de vapores de diferentes solventes voláteis assim como amônia. Em particular, o comportamento elétrico do filme AM/RGO apresenta a melhor reprodutibilidade entre os filmes testados. O sensor AM/RGO responde reversivelmente por muitos ciclos de operação à presença de etanol e amônia.

Palavras chave: amido, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, filmes ultrafinos, redução fotoquímica, sensores químicos.

ABSTRACT

In this work we propose to develop starch (ST), graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) ultrathin films and to study their electrical properties aiming at the application in chemical sensors. The RGO is chosen because of its electrical properties, which are sensitive to the presence and concentration of certain substances of interest. ST is a low cost biopolymer, which exhibits oxygen groups compatible with GO that help the film assembly on the substrate/electrode. The films are produced by the self-assembly technique (or layer-by-layer) in which quartz and interdigitated microelectrodes stamped on glass substrates are immersed successively into GO and ST suspensions in order to build a bilayered structured film. The mass of adsorbed materials can be indirectly estimated by UV-vis absorption spectroscopy. The reduction of the GO phase to RGO is carried out in order to increase the film's conductivity. The reduction method involves photochemical reactions and it is evaluated by UV-vis and Raman spectroscopies. The electrical properties of the films are investigated by measurements of the electrical resistance. UV-Vis spectroscopy data show that films' absorbance at approximately 230 nm, which is due to the GO phase, increases linearly with the number of immersion cycles of the quartz substrate into AM and GO suspensions. This means that at each immersion cycle the same masses of GO and ST are deposited. Since ST is an electrically neutral polymer with hydroxyl groups in its structure, it establishes hydrogen-bonding interactions with GO, as confirmed by FT-IR spectroscopy. When the films are photochemically treated, GO phase is gradually reduced to RGO. By means of a kinetic study conducted by UV-Vis spectroscopy, it is possible to identify that the photochemical reduction is a first order reaction. Moreover, it is found that ST has a crucial role in the reduction, because it is observed that in films in which ST is replaced by a cationic polyelectrolyte (poly (diallyl dimethylammonium hydrochloride), PDAC), the kinetics is much slower. The electrical resistance of films deposited on microelectrodes varies in the presence of vapors of different volatile solvents such as ammonia. In particular, the electrical behavior of the AM/RGO film evaluated in static and dynamic modes shows sensitivity to different concentrations of ammonia and greater reproducibility than other tested films.

Key words: starch, graphene oxide, ultrathin films, photochemical reduction.

Índice

1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
2.1 Amido.....	5
2.2 Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	7
2.2.1 Grafeno	7
2.2.2 Óxido de grafeno	8
2.2.3 Redução do GO.....	12
2.3 Filmes ultrafinos obtidos pela técnica de automontagem	14
2.4 Panorama do uso de sensores químicos e aplicação de filmes de GO/RGO em sensores de gás.	17
4. Materiais e métodos	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Preparação das suspensões e soluções de deposição dos filmes	21
4.3 Limpeza e funcionalização de substratos	21
4.4 Deposição dos filmes AM/GO e RGO.....	22
4.5 Redução fotoquímica dos filmes	22
4.6 Caracterização dos filmes nanocompósitos.....	24
5. Resultados e discussão	27

5.1	Deposição e caracterização dos filmes.....	27
5.2	Estudo da redução fotoquímica de GO em filmes com AM e PDAC e cinética da reação.....	32
5.3	Avaliação da redução fotoquímica variando o número de bicamadas (n=2 e 5).....	43
5.4	Caracterização do comportamento elétrico dos filmes.....	46
5.4.1	Monitoração da redução fotoquímica por medidas de resistência elétrica DC.....	48
5.4.2	Comportamento elétrico dos filmes na presença de solventes.....	50
5.4.3	Resposta elétrica dos sensores a etanol.....	54
5.4.4	Resposta à amônia.....	58
6.	Conclusão	63
7.	Perspectivas para trabalhos futuros	66
8.	Referências bibliográficas	67

Índice de figuras

Figura 1. Estrutura da A) Amilose e B) Amilopectina com as ligações α - (1 \rightarrow 4) e α - (1 \rightarrow 6) indicadas em azul.....	5
Figura 2. Algumas formas alotrópicas do carbono.....	8
Figura 3. Representação do processo de oxidação do grafite para óxido de grafite seguida da esfoliação para formação de óxido de grafeno e redução para obtenção de óxido de grafeno reduzido.....	9
Figura 4. Representações do modelo de Lerf-Klinowski. (a) Indica a representação do modelo com a presença de ácidos carboxílicos na periferia das folhas de GO (b) Indica a representação do modelo com ausência de ácidos carboxílicos na periferia das folhas de GO.	11
Figura 5. Processo de deposição de filmes pela técnica de automontagem (LbL) no modo eletrostático, em que 1 representa a suspensão de um poliânion, 2 e 4 representam a solução de lavagem e 3 a suspensão do polycation.....	15
Figura 6. Ilustração esquemática de um sensor químico.....	18
Figura 7. Estrutura do a) 3-mercaptopropil-sulfonato de sódio (3-MPS) e b) hidrocloreto de poli (dialildimetil amônio) (PDAC).....	20
Figura 8. Câmara construída para redução fotoquímica dos filmes.....	23
Figura 9. a) Foto digital e b) Diagrama esquemático do sistema automatizado com câmara de gases e controlador de fluxo.....	26
Figura 10. Espectros de absorção UV-Vis das soluções e suspensões dos materiais utilizados na deposição dos filmes.....	27
Figura 11. (a) Espectros de absorção UV-Vis do filme AM/GO depositado sobre quartzo com número crescente de bicamadas e (b) absorbância do filme em 230 nm em função do número de bicamadas.....	28
Figura 12. Espectros FTIR do GO, AM e do filme (AM/GO)-10 nas regiões a) IV-intermediário e b) IV-próximo.....	29
Figura 13. Ilustração da interação por ligação de hidrogênio entre GO e AM.....	31
Figura 14. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes depositados sobre quartzo registrados após diferentes tempos de redução fotoquímica (a e b), variação da absorbância máxima com o tempo de fotorredução (c e d) e ajuste logarítmico dos dados segundo o modelo cinético de primeira ordem (e e f). Gráficos a, c e e, filme (AM/GO)-10; gráficos b, d e f, filme (PDAC/GO)-10.....	33

Figura 15. Ajuste dos dados da fotorredução do filme (AM/GO)-10 com o modelo Logistic.	37
Figura 16. Espectros FTIR do AM e dos filmes (AM/GO)-10 e (AM/RGO-UV)-10 nas regiões a) IV-intermediário e b) IV-próximo.	40
Figura 17. Espectros Raman do filme (AM/GO)-10 antes e depois do tratamento fotoquímico por 240 min. de exposição à radiação UV 254 nm. O valor ID/IG é indicado para cada amostra.	42
Figura 18. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes depositados sobre quartzo registrados após diferentes tempos de redução fotoquímica a) AM/GO-2bi e b) AM/GO-5bi, c) variação da absorbância máxima com o tempo de fotorredução e d) ajuste logarítmico dos dados segundo o modelo cinético de primeira ordem.	44
Figura 19. Imagens coletadas pelo MEV da morfologia da superfície dos filmes a) (PDAC/RGO)-10, b) (AM/RGO-HZ)-10 c) (AM/RGO-UV)-10 e d) (AM/RGO-UV)-5	46
Figura 20. Fotografias digitais dos filmes (AM/GO)-10 depositados sobre microeletrodos interdigitados, antes a) e depois da redução fotoquímica b) com radiação UV 254 nm.	47
Figura 21. Fotografias digitais dos filmes depositados sobre microeletrodos interdigitados e reduzidos a) (PDAC/RGO-UV)10, b) (AM/RGO-HZ)10 e c) (AM/RGO-UV)10.	48
Figura 22. Variação da resistência elétrica do filme (PDAC/GO)-10 com o tempo de redução fotoquímica. O gráfico inserido mostra uma ampliação da escala. Ri e Rf representam a resistência elétrica inicial e final, respectivamente.	49
Figura 23. Variação da resistência elétrica do filme (AM/GO)-10 com o tempo de redução fotoquímica. O gráfico inserido mostra uma ampliação da escala. Ri e Rf representam a resistência elétrica inicial e final, respectivamente.	50
Figura 24. Variação da resistência DC dos filmes para vapores de diferentes solventes, conforme indicado, a) (PDAC/RGO-UV)-10, b) (AM/RGO-HZ)-10 e c) (AM/RGO-UV)-10.	51
Figura 25. Variação da resistência AC em frequência de 1kHz do sensor (AM/RGO-UV)-10 com o tempo de exposição ao vapor de etanol.	54
Figura 26. Resposta do sensor (AM/RGO-UV)-10 a ciclos etanol/ar, medida com a) multímetro digital (modo DC) e b) em impedâncímetro (LCR-Meter) com frequência fixa em 1 kHz.	56

Figura 27. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de etanol/N ₂ para concentração fixa de etanol em 0,3 mgL ⁻¹ . Medidas registradas em 1 kHz.....	57
Figura 28. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de amônia/N ₂ para (a) concentração fixa de amônia em 100 ppm e (b) concentrações variadas de amônia, entre 10 e 1000 ppm. Medidas registradas em 1 kHz.	59
Figura 29. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de amônia/N ₂ para a) concentração fixa de amônia em 30 ppm, b) concentração fixa de amônia em 100 ppm e c) concentração fixa de amônia em 500 ppm. Medidas registradas em 0,1 e 1 kHz.....	72

Índice de tabelas

Tabela 1. Transições vibracionais dos espectros FTIR com suas atribuições (tabela construída a partir de dados das referências ⁵²⁻⁵⁶).	30
Tabela 2. Parâmetros do ajuste MnMolecular1 da cinética de redução fotoquímica dos filmes (AM/GO)-10 e (PDAC/GO)-10.	35
Tabela 3. Parâmetros do ajuste da cinética de redução fotoquímica segundo o modelo cinético de primeira ordem, equação 3, para os filmes (AM/GO)-10 e (PDAC/GO)-10.	35
Tabela 4. Valores do Ajuste YeldFert1.	37
Tabela 5. Valores do ajuste ExponentialFit.	38
Tabela 6. Constantes dielétricas dos diferentes solventes utilizados na detecção.	53
Tabela 7. Comparação do desempenho dos sensores (AM-RGO-UV) e (PDAC-RGO-UV) com sensores da literatura.	61
Tabela 8. Comparação entre valores de ΔR a 1 kHz dos sensores em relação a diferentes espécies.	62

Lista de abreviaturas e acrônimos

AM - amido

GO – óxido de grafeno

LbL – *layer-by-layer*

RGO – óxido de grafeno reduzido

Gr-O – óxido de grafite

HZ – hidrazina

AC – Corrente Alternada

DC – Corrente Contínua

1. Introdução

Compósitos são materiais formados pela junção de duas ou mais fases, cujas propriedades distintas podem ser complementadas e seu desempenho aprimorado em relação ao dos constituintes operando separadamente. Uma das fases é a matriz, em maioria, e a outra é a fase dispersa, de preenchimento ou de reforço, em minoria.^{1,2}

Entre os tipos de compósitos desenvolvidos, os denominados nanocompósitos são aqueles em que as partículas da fase dispersa são de dimensão nanométrica (menor que 100 nm). Graças aos efeitos de tamanho e superfície mais acentuados do que em sólidos micro e macroscópicos, as nanopartículas dispersas proporcionam área de contato interfacial muito maior com a matriz hospedeira. Isso favorece diferentes processos de interesse no uso dos nanocompósitos, tais como transferência eletrônica em células solares e sensores e aumento da resistência mecânica de materiais poliméricos.^{3,4}

O amido (AM) é um biopolímero que tem sido empregado como matriz para dispersão de nanomateriais. É de fácil acesso, baixo custo e capaz de formar filmes. Apesar disso, apresenta propriedades mecânicas, térmicas e elétricas limitadas, mas que podem ser aprimoradas na presença de uma fase dispersa apropriada.⁵

O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional que consiste de folhas de carbonos sp^2 e sp^3 . Sua estrutura é similar à do grafeno, que por sua vez é feita exclusivamente de folhas com carbonos sp^2 . A estrutura molecular do GO obtido a partir da esfoliação do óxido de grafite (Gr-O) é formada por diferentes grupos funcionais, tais como carbonilas, hidroxilas, epóxido e ácidos carboxílicos. O GO pode ser reduzido por várias metodologias para óxido de grafeno reduzido (RGO), cujas propriedades optoeletrônicas se assemelham às do grafeno. O grafeno e seus derivados apresentam propriedades optoeletrônicas de interesse à construção de dispositivos, tais como transistores, células solares, sensores eletroquímicos, entre outras^{6,7}.

Neste projeto, propomos desenvolver filmes ultrafinos (espessura inferior a 100 nm) de nanocompósitos AM/GO e AM/RGO, estudar suas propriedades elétricas e aplicá-los como camada ativa em sensores químicos condutométricos. A escolha pelo tema se deve a um trabalho prévio realizado em nosso laboratório⁵ em que foram desenvolvidos filmes espessos ($\sim 12 \mu\text{m}$) de nanocompósitos AM/GO pela técnica de evaporação de solvente (*casting*). Verificou-se que a presença de GO, em quantidades variando entre 0,1-0,75% em massa, aumenta a condutividade térmica e diminui a resistividade elétrica

do filme nanocompósito (em relação ao amido puro). Também, foi testado um método de redução fotoquímica que permitiu realizar a redução de GO para RGO sem afetar a matriz de AM. A redução química com hidrazina dissolve a matriz polimérica e, portanto, é incompatível com o nanocompósito desenvolvido. Constatou-se que a redução fotoquímica melhora ainda mais as propriedades térmicas e elétricas do nanocompósito porque a fase RGO é mais condutora. Além disso, o método de redução fotoquímica dispensa o uso de reagentes, o que o qualifica como de química verde.

Para a aplicação desses nanocompósitos em sensores eletroquímicos em geral, incluindo condutométricos, é necessário que sejam depositados na forma de filmes sobre a superfície de um eletrodo. Os filmes produzidos por *casting* apresentam baixa adesão e normalmente destacam do eletrodo. Além disso, o contato elétrico com o eletrodo não é bem estabelecido. Filmes ultrafinos depositados por método eletroquímico, sublimação, *spin-coating*, *dip coating*, entre outros, diretamente sobre a superfície do eletrodo são preferidos para a produção de sensores, já que minimizam os problemas com adesão e contato elétrico.

Considerando-se as técnicas de deposição de filmes ultrafinos disponíveis, nesse trabalho foi escolhida a automontagem, ou LbL (do inglês *layer-by-layer*), por ser de baixo custo, simples execução e rápida.⁸⁻¹⁰ Além disso, permite produzir filmes com espessura variável e a literatura até o momento não relatou a deposição de AM/GO por LbL.

Na literatura consta que filmes produzidos pela técnica de automontagem com GO (cujas folhas possuem 1 nm de espessura) apresentam espessura nanométrica¹¹, portanto os filmes produzidos neste trabalho são por definição classificados como nanocompósitos.

A interação mais comum entre as camadas de filmes fabricados por automontagem é a eletrostática, porém a hipótese deste trabalho é que o AM e GO interajam por ligações de hidrogênio, visto que o AM é um polímero neutro dotado de grupos hidroxila. De fato, diferentes trabalhos na literatura mostram que em nanocompósitos, AM e GO interagem por esse tipo de ligação.^{5,12,13} Zhao *et al.* mostraram que é possível depositar por LbL filmes nanocompósitos de GO e poli(álcool vinílico) (PVA), por meio do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os componentes.¹⁴ A deposição LbL por meio de ligações de hidrogênio já é conhecida há algum tempo e

tem sido explorada com um poliácido fraco associado a um polímero neutro com grupos éter, éster ou amida (que permitem a ligação de hidrogênio). Desta forma, o poliácido na forma protonada forma ligações com tais grupos do polímero neutro o que permite o crescimento do filme.¹⁵ O mesmo deve ser possível para AM e GO.

Partindo dessas premissas, pretende-se desenvolver com essa dissertação um processo de fabricação de um nanocompósito de AM e GO pela técnica de LbL, realizar a redução fotoquímica para RGO e testá-lo como sensor condutométrico de etanol e amônia. A detecção e controle desses analitos são relevantes para os setores do agronegócio, combustíveis, biomédico, meio-ambiente, entre outros.

A dissertação a seguir é dividida sequencialmente em objetivos, revisão bibliográfica sobre os temas abordados na dissertação (AM, GO, RGO, filmes automontados, GO e RGO em sensores químicos), parte experimental, resultados e discussão, conclusão e perspectivas do trabalho.

2. Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver filmes nanocompósitos de amido, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido pela técnica de automontagem LbL para aplicação em sensores condutométricos de etanol e amônia.

Objetivos Específicos

- Determinar as condições experimentais para obtenção de filmes AM/GO por automontagem sobre quartzo, vidro comum e lâminas de vidro com microeletrodos interdigitados de ouro.
- Estudar o regime de deposição e determinar a taxa de material depositado por ciclo de deposição (bicamada).
- Investigar o tipo de interação entre AM e GO.
- Estudar a cinética de redução fotoquímica dos filmes com radiação UV (254 nm).
- Determinar algumas propriedades elétricas por medidas de resistividade e espectroscopia de impedância.
- Avaliar o desempenho dos filmes como sensores de etanol e amônia.

3. Revisão Bibliográfica

2.1 Amido

O amido (AM) é um polissacarídeo constituído pela união de dois polímeros glicosídicos, a amilose e a amilopectina. A amilose possui conformação linear e é composta por unidades de D-glicose acopladas por ligações α - (1 \rightarrow 4). Por outro lado, a amilopectina também constituída por unidades de D-glicose possui ramificações e, conseqüentemente, dois tipos de ligações α - (1 \rightarrow 4) e α - (1 \rightarrow 6).^{16,17} Na Fig. 1 são apresentadas as fórmulas estruturas de amilose e amilopectina.

O AM pode ser encontrado em várias fontes vegetais, assim como cereais (40% a 90% da massa seca), tubérculos e raízes (65% a 85% do da massa seca).^{16,17} O AM sólido exibe certo grau de cristalinidade, que pode variar entre 20 a 45%, com estruturas helicoidais duplas da porção linear da amilopectina estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares entre grupos hidroxilas. Por outro lado, as porções amorfas são compostas pelas cadeias de amilose e pelas ramificações de amilopectina.^{16,18}

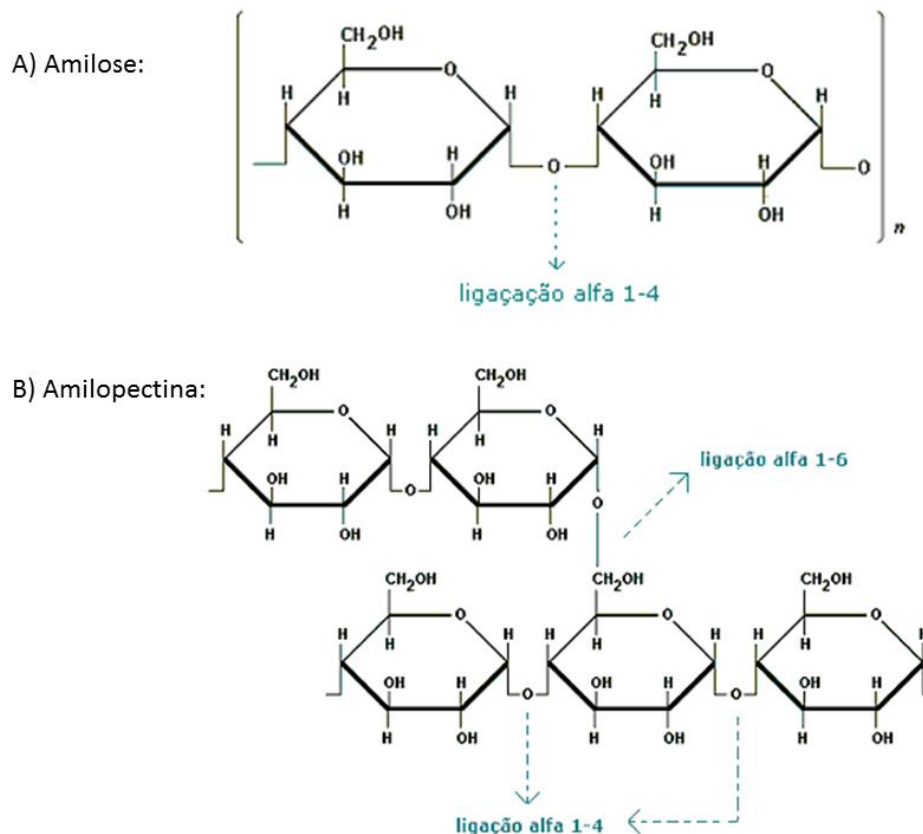


Figura 1. Estrutura da A) Amilose e B) Amilopectina com as ligações α - (1 \rightarrow 4) e α - (1 \rightarrow 6) indicadas em azul. Adaptada da referência¹⁹

O AM é um material versátil, pois pode também ser processado no estado amorfo, com diferentes propriedades de interesse. O processo de gelatinização é um exemplo, no qual a microestrutura de grânulos com certo ordenamento molecular é rompida pelo aquecimento e torna o AM uma pasta viscoelástica. Neste processo, os grânulos se encontram dispersos em grandes quantidades de água e, com o aumento da temperatura, sofrem inchamento, até que em certa temperatura (temperatura de gelatinização $T(G)$) se rompem, o que acarreta mudanças irreversíveis.¹⁸

A capacidade de o amido formar filmes é proveniente da redução de afinidade das cadeias do AM com a água devido à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. A conformação linear da amilose em solução permite uma orientação paralela e facilita o contato entre as cadeias poliméricas.¹⁶

Uma das maneiras mais comuns de obter filmes de AM é pela técnica por evaporação do solvente ou *casting*. No *casting*, uma suspensão aquosa de AM é derramada sobre uma placa (geralmente uma placa de Petri) e deixada ao ambiente para evaporação do solvente. Essa facilidade de evaporação de solvente, pode ser utilizada somente em laboratório, pois em maior escala é necessário o uso de estufas para reduzir o tempo do processo. Durante a evaporação da água, a amilose e a amilopectina se reorganizam, formam uma matriz contínua e, conseqüentemente, dão origem ao filme.¹⁶ A deposição de filmes de AM por *casting* apresenta algumas limitações. Por exemplo, não permite controle rigoroso de espessura e também se limita a produzir filmes de espessura micrométrica. Isso é decorrência de desníveis formados durante a evaporação do solvente ou também devido à viscosidade da suspensão. Além disso, outras desvantagens quando esta técnica é utilizada em escala industrial são, tempo de processo e custo elevados, pois há um grande gasto energético envolvido para a secagem dos filmes.¹⁶

A biodisponibilidade do AM, sua capacidade de formar filmes, e também de se tornar um polímero termoplástico, são características que o tornam um material vastamente utilizado na produção de compósitos biodegradáveis, especialmente para substituir derivados petroquímicos na fabricação de plásticos.¹⁶ É possível que plásticos biodegradáveis de amido substituam os não biodegradáveis em embalagens de alimentos minimamente processados, como legumes e verduras.²⁰

O revestimento de alimentos à base de amido é utilizado para prolongar a vida útil de alimento e proporcionar uma barreira contra certos contaminantes, pois reduz a entrada de umidade, troca de gás e mantém a textura do alimento. Geralmente, esse controle é alcançado com o uso de aditivos como antioxidantes formando compósitos modificados com o amido.²¹

2.2 Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

2.2.1 Grafeno

A Fig. 2 exibe algumas das formas alotrópicas do carbono, e o grafeno é uma delas. É possível observar (Fig. 2) que o grafeno é derivado do grafite e que as demais formas podem ser obtidas a partir da modificação no arranjo da folha de grafeno.

O grafeno é um material bidimensional de espessura monoatômica, formado por átomos de carbono sp^2 arranjados em anéis benzênicos, que resultam numa estrutura semelhante a favos de mel. Como se trata de um material constituído somente por carbonos sp^2 , com hidrogênios em suas bordas, os orbitais π contribuem para um sistema eletrônico deslocalizado, em que os elétrons têm alta mobilidade e comportam-se como partículas relativísticas sem massa.⁶ Além disso, é um semicondutor exótico pois possui gap nulo, o que dificulta a detecção de espécies em sensores, pois torna sua condutividade praticamente insensível às condições físico-químicas do ambiente externo.

O grafeno pode ser produzido por métodos top-down, como esfoliação micromecânica do grafite, ou bottom-up, como crescimento epitaxial e plasma-CVD. Enquanto o método de esfoliação não permite produção de grafeno em larga escala, os métodos bottom-up demandam infraestrutura muito sofisticada (vácuo, fonte de radiofrequência, sistema criogênico, etc). É também possível obter grafeno por métodos químicos, tais como abertura de nanotubos de carbono ou mesmo por síntese química total. Uma alternativa para produção de materiais de grafeno em larga escala é o emprego do método de esfoliação química do grafite, que em última etapa leva à formação de GO.⁶

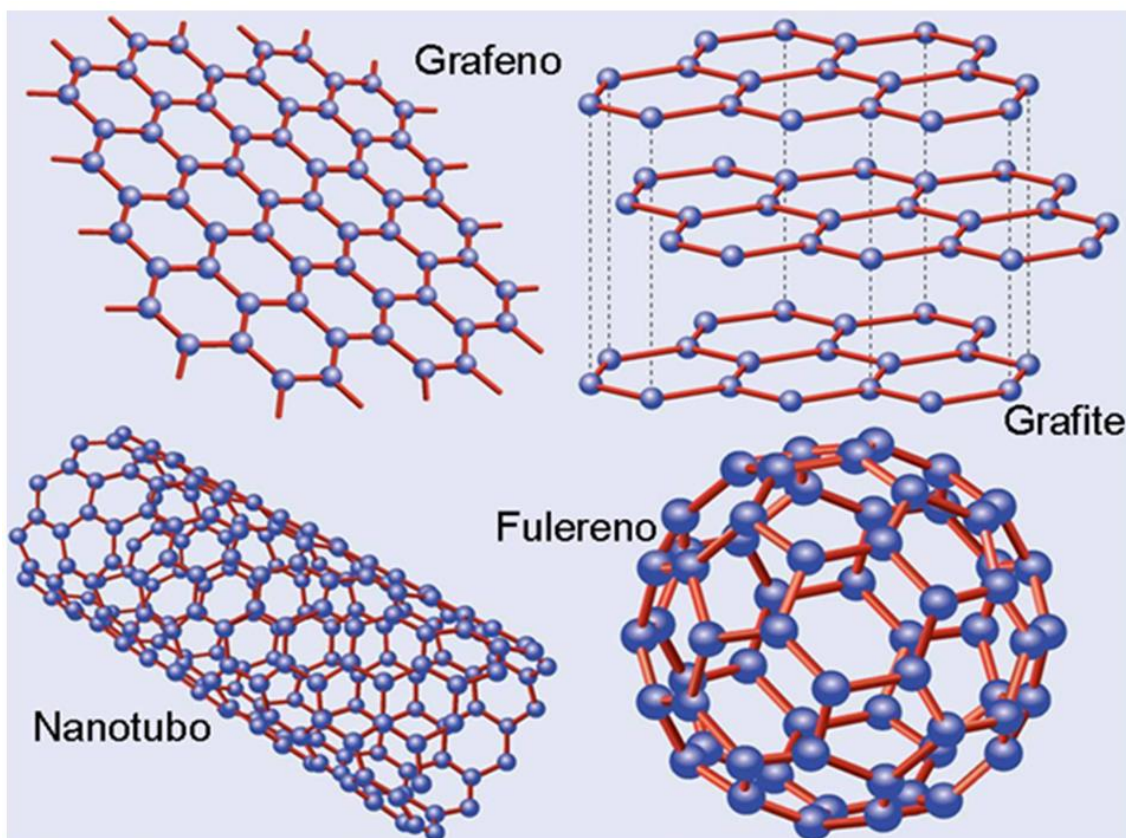


Figura 2. Algumas formas alotrópicas do carbono. Retirada da referência²²

2.2.2 Óxido de grafeno

2.2.2.1. Histórico

O interesse pelo grafite se iniciou há e cerca de 6000 anos, como em decorações de cerâmica encontradas na Europa. Porém, os primeiros estudos que descrevem seu comportamento químico datam de 1859, nos quais o químico britânico B.C. Brodie começou investigando sobre a estrutura e reatividade do grafite. Suas descobertas ao reagir uma pasta de grafite com clorato de potássio em ácido nítrico determinaram que o produto era um composto de carbono, hidrogênio e oxigênio. Brodie também percebeu que seu material era capaz de se dispersar com facilidade em água pura ou em meio básico.^{6,23}

L. Staudenmaier aperfeiçoou o modo de preparação do material que Brodie chamou de ‘ácido grafítico’ adicionando o clorato de potássio em várias alíquotas divididas durante a reação em meio ácido (com HNO_3 e também H_2SO_4 para aumentar a acidez da mistura). A adição do clorato aos poucos ao invés de uma única etapa (como nos procedimentos de Brodie) aumentou a extensão da oxidação do material grafítico. Cerca de 60 anos após as contribuições de Staudenmaier, Hummers e Offeman

desenvolveram um método que atingia níveis similares de oxidação do grafite, porém utilizando permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. Os três métodos descritos são atualmente os mais utilizados para obtenção de Gr-O.²³ Os três métodos produzem amostras de Gr-O com estruturas moleculares diferentes, pois empregam diferentes agentes oxidantes, bem como grafite de diferentes fontes e condições reacionais distintas.²³

2.2.2.2. Obtenção do óxido de grafite e óxido de grafeno

Apesar do Gr-O ser conhecido desde a época de Brodie, não foi muito utilizado até a descoberta do grafeno em 2004. Por se tratar do precursor que permite a formação de folhas similares às de grafeno, o GO produzido a partir da esfoliação do Gr-O tornou-se objeto de inúmeras pesquisas desde a década de 2000.⁷ A Fig. 3 apresenta o processo de oxidação do grafite seguido da formação de GO e de redução para formação do RGO a fim de ilustrar as diferenças estruturais de cada material.

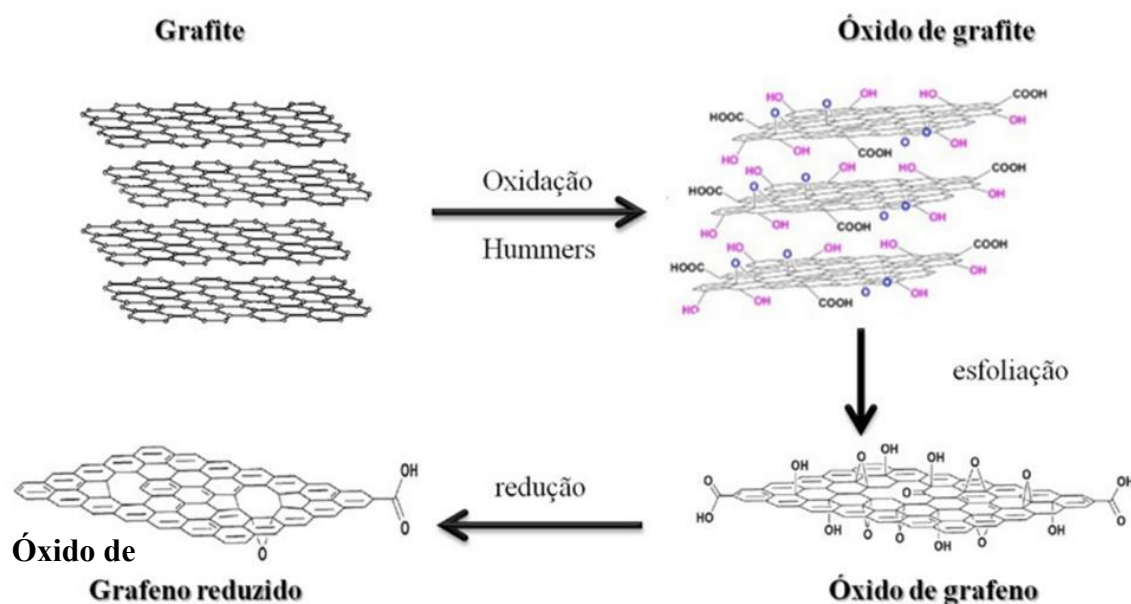


Figura 3. Representação do processo de oxidação do grafite para óxido de grafite seguida da esfoliação para formação de óxido de grafeno e redução para obtenção de óxido de grafeno reduzido. Imagem adaptada da referência²⁴.

A maioria dos métodos atuais de produção de GO partem da esfoliação de óxido de grafite (Gr-O). Apesar de ambos apresentarem estruturas químicas praticamente iguais, o GO é constituído somente por folhas individuais ou aglomerados de algumas folhas, enquanto o Gr-O é formado por agregados de muitas folhas, que precisam ser separadas por esfoliação (Fig. 3). A esfoliação é normalmente realizada por agitação ultrassônica de alta potência (sonicação) do Gr-O em água, solução de hidróxido de amônio ou solventes orgânicos polares como DMF e NMP. Essa etapa leva à produção simultânea de folhas individuais e de um coloide estável de GO.^{6,7,25}

As folhas bidimensionais de GO são formadas por uma combinação de carbonos sp^2 e sp^3 .⁷ Embora o GO conserve parte da estrutura do grafeno, os carbonos oxidados (defeitos) diminuem certas propriedades como, mobilidade de carga, condutividades térmica e elétrica, absorvidade óptica. Isto se deve à ruptura da estrutura eletrônica conjugada. Para o uso do GO como fonte promissora de materiais de grafeno, é necessário que o GO seja submetido a tratamentos de redução eficientes, capazes de reestabelecer parte da conjugação eletrônica em suas folhas e restaurar parcialmente sua condutividade elétrica. Entre os métodos de redução do GO, destaca-se a redução química da suspensão de GO com hidrazina ou outros agentes redutores, produzindo então o chamado óxido de grafeno reduzido (RGO). O RGO pode ser produzido também por redução do GO por vias térmica, eletroquímica, fototérmica e fotoquímica.⁶

2.2.2.3. Estrutura molecular e propriedades do óxido de grafeno

A estrutura molecular proposta para o GO e mais aceita na literatura é baseada no modelo de Lerf-Klinowski, apresentado na Fig.4.²⁶ A folha individual conta com grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxila, epóxi e carboxilas (apenas em (a)).

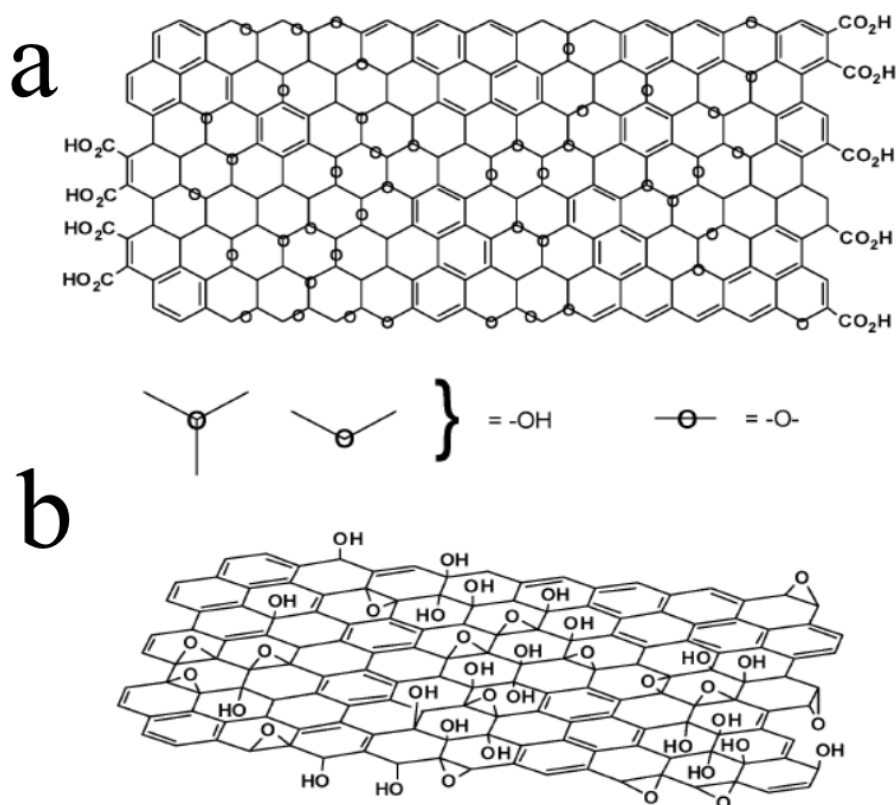


Figura 4. Representações do modelo de Lerf-Klinowski. (a) Indica a representação do modelo com a presença de ácidos carboxílicos na periferia das folhas de GO (b) Indica a representação do modelo com ausência de ácidos carboxílicos na periferia das folhas de GO. Imagem retirada de ²⁶

Em geral, a razão atômica C/O em amostras de GO preparadas de diferentes maneiras se encontra em 2:1. Apesar das desvantagens em relação às propriedades eletrônicas, a presença de grupos oxigenados fornece ao GO vários sítios reativos que permitem funcionalizar sua superfície e, conseqüentemente, associá-lo a vários materiais visando a produção de nanocompósitos.^{6,26}

No GO, os grupos carboxílicos são os mais ácidos e desprotonam em meio aquoso em pH próximo de 4,5. Alguns grupos hidroxila presentes em posição orto dos anéis conjugados remanescentes permitem que o ânion carboxilato seja ainda estabilizado por ligação intramolecular de hidrogênio. Assim, é possível que mesmo em pH mais elevado, muitos grupos hidroxila (pka aproximadamente de 9,8) ainda se encontrem desprotonados. A dissociação dos grupos ácido carboxílico é a grande responsável pela estabilidade coloidal de natureza eletrostática (repulsiva) das suspensões de GO, já que $pK_{aCOOH} = 4,7$. Esta é outra propriedade vantajosa que só ocorre na presença dos grupos oxigenados.^{26,27}

A presença dos grupos oxigenados leva à formação de gaps de energia no GO e sítios de ancoragem de espécies, ausentes no grafeno. Isso torna o GO e seus derivados materiais mais promissores para sensores químicos. Por outro lado, os grupos oxigenados em excesso no GO tornam difícil a aplicação em sensores condutométricos, pois sua resistividade é muito alta e insensível às mudanças físico-químicas do meio. Esse problema é contornado por meio da redução do GO para RGO, em que grande parte dos grupos oxigenados é eliminada, parte da estrutura conjugada é recuperada (Fig. 3) e, conseqüentemente, a resistividade diminui drasticamente. Assim sendo, o RGO apresenta a combinação das propriedades elétricas desejadas e a presença de sítios de ancoragem, ideais para aplicação em compósitos que operam como camada ativa em sensores condutométricos.

2.2.3 Redução do GO

Existem inúmeros agentes eficazes para reduzir GO para RGO, porém altamente tóxicos, como, hidrazina, borohidreto de sódio, hidroquinona e dimetilhidrazina. Existem também agentes menos nocivos como AlOOH , ácido sulfúrico, ácidos fenólicos, BiFeO_3 , AlI_3 , Na_3PO_2 , e algumas nanopartículas metálicas. Apesar destes possuírem menor toxicidade, ainda assim apresentam riscos para a saúde, portanto alguns outros agentes redutores não tóxicos estão sendo usados, como por exemplo, o ácido ascórbico, aminoácidos, etanol, polifenóis do chá verde, melatonina, entre outros.^{6,28} Ainda que vários agentes redutores e diferentes métodos sejam utilizados, a redução com luz tem ganhado destaque, pois permite maior controle sobre a extensão da redução, é altamente específica, pode ser realizada com infraestrutura de baixo custo e ainda oferece menos riscos ao meio ambiente já que dispensa o uso de reagentes possivelmente tóxicos.^{29,30}

Quando o GO em suspensão aquosa é reduzido com hidrazina (um dos agentes redutores mais adequados por não reagir com água), parte da conjugação eletrônica é restabelecida e alguns grupos funcionais são eliminados da folha. Isto diminui sua hidrofiliabilidade, e contribui para que o material precipite. Esse comportamento também é observado em qualquer outro agente redutor. Como descrito na literatura, a hidrazina reage principalmente com os grupos epóxi, porém os grupos carboxílicos permanecem na folha após a reação, e podem então ser desprotonados até carboxilato com ajuste de pH com solução de hidróxido de amônio, mantendo uma dispersão coloidal estável por repulsão eletrostática.⁶ Porém, devido aos ajustes necessários que devem ser feitos para obtenção de suspensões mais estáveis, a manipulação deste material se torna mais difícil.

Por este motivo, geralmente o filme nanocompósito é produzido com GO e logo após é reduzido com hidrazina, afim de evitar o uso da suspensão de RGO diretamente, que é menos estável. No caso de nanocompósitos de GO com AM, os métodos de pós redução são mais restritos, porque, por exemplo, o AM é dissolvido pela hidrazina, o que dificulta ainda mais seu uso.

2.2.3.1. Redução fotoquímica do GO

Além da redução química, é possível reduzir o GO por meio de outros métodos, como por exemplo, por redução térmica ou fotorredução. O último é considerado o mais simples e oferece menos riscos ao meio ambiente, pois dispensa o uso de reagentes que possam ser tóxicos ou condições muito extremas de reação.^{29,31}

A fotorredução é realizada por meio da exposição do GO a uma radiação eletromagnética (comumente luz ultravioleta visível ou infravermelho próximo). Os mecanismos possíveis de reação são por redução fototérmica ou fotoquímica. O primeiro é baseado no aquecimento local do GO, causado pela absorção da radiação, e pode ser alcançado com o uso de feixes de laser de comprimento de onda no visível e infravermelho próximo, o que permite um aquecimento rápido e localizado da amostra. Por outro lado, na redução fotoquímica há a formação de pares elétron-lacuna no GO devido à absorção de radiação UV por segmentos moleculares em ressonância e que se encontram ligadas a um grupo oxigenado. Há depois um processo fotolítico de eliminação dos átomos de oxigênio.³¹ Consta na literatura que é possível a redução fotoquímica do GO com luz UV utilizando comprimento de onda de 365 nm por 48 h.²⁹

Durante a exposição da folha de GO à luz UV, as dissociações mais comuns são de grupos terminais hidroxila, carboxila e carbonila, resultando na eliminação de H₂O, O₂, CO e CO₂. Pelo que é descrito na literatura, em moléculas poliatômicas, existem dois mecanismos distintos possíveis de fotodissociação. Um deles ocorre em um estado eletrônico excitado (o mais provável para fase condensada) e o outro em estados vibracionais excitados que surgem da transição não-radiativa de estados eletrônicos excitados (como estados singlete-singlete ou triplete-singlete).³² Como o GO possui grupos funcionais distribuídos aleatoriamente, é possível que não exista somente um mecanismo para explicar a reação de redução fotoquímica. No entanto, na ausência de agente redutor, há evidências experimentais que mostram que esta reação ocorre principalmente pela remoção de grupos OH, seguida da eliminação de grupos CO e CO₂, os quais requerem maior energia para serem removidos.³³

O desprendimento de OH da folha de GO representa o mecanismo mais simples de fotorredução. O átomo de oxigênio possui um par de elétrons livres que desestabiliza os estados repulsivos singlete e triplete formados pela absorção da radiação, o que faz com que a degradação fotoquímica da ligação O-H seja viável para qualquer um dos dois estados. Porém, a energia de transição de estados de ligação deslocalizada para estados de repulsão excitados do sistema, excede a energia de dissociação de ligação. Assim sendo, a dissociação dessas ligações só pode ocorrer em estados singlete excitados, pois a excitação de estados triplete requer mais energia. É por este motivo que é mais fácil a liberação do OH, pois grupos como C-C e C-H só podem sofrer fotodissociação por estados triplete.³²

2.3 Filmes ultrafinos obtidos pela técnica de automontagem

A técnica de automontagem ou LbL permite a deposição de filmes ultrafinos por meio de procedimentos de baixo custo, simplicidade e rápida execução. Ao mesmo tempo, os substratos utilizados nesta técnica, no geral, podem ser de diferentes formatos como, planos, curvados, porosos, de partículas coloidais e estruturas cilíndricas, e também de qualquer tipo de material, tais como cerâmico, metálico e polimérico.⁸

Esta técnica consiste em imersões consecutivas de um substrato sólido quimicamente modificado em soluções/suspensões de materiais com funcionalidades complementares. As imersões consecutivas levam à transferência de material das suspensões para o substrato e aumentam a espessura do filme. As interações entre os materiais constituintes dos filmes e o substrato são geralmente de ordem secundária, como pareamento iônico, ligação hidrogênio, forças de dispersão, transferência de carga. Contudo, os filmes podem também ser depositados a partir de interações mais fortes como coordenação, reconhecimento bioespecífico, estereo-complexação e processo sol-gel de superfície.^{8,34} O modo eletrostático é o mais comum e emprega soluções/suspensões de materiais catiônicos e aniônicos que se associam em pares iônicos.⁹ Na Fig. 5 é apresentado um esquema do processo de deposição LbL no modo eletrostático. Como observado, o aparato de deposição consiste em pelo menos duas suspensões, uma de um poliânion (número 1 na figura) e um polication (número 3 na figura) e uma solução de enxágue (números 2 e 4 na figura). Cada ciclo completo de deposição resulta numa bicamada poliânion/polication.

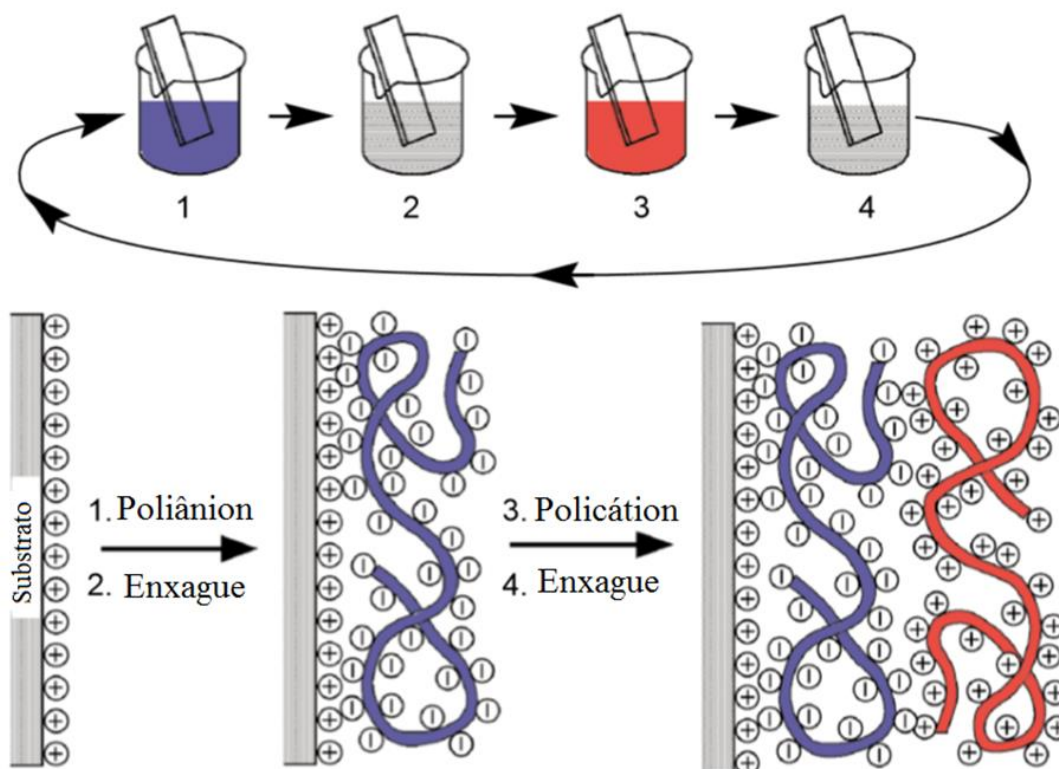


Figura 5. Processo de deposição de filmes pela técnica de automontagem (LbL) no modo eletrostático, em que 1 representa a suspensão de um poliânion, 2 e 4 representam a solução de lavagem e 3 a suspensão do policátion. Imagem adaptada da referência³⁵

Em particular, a interação por ligação de hidrogênio mostrou efetividade principalmente pelo fato de possibilitar o uso de polímeros neutros, o que amplia o número de materiais para deposição de filmes LbL. As ligações de hidrogênio acontecem por meio de porções de um dos materiais que atuam como doadores de hidrogênio e porções do material adjacente que atuam como aceitadores.⁸

Muitas vezes, as ligações de hidrogênio são formadas por um poliácido fraco com um polímero neutro (que contenha grupos capazes de formar ligação de hidrogênio) em solução aquosa. Porém, estes filmes se tornam suscetíveis às mudanças de pH pois certos poliácidos podem ser desprotonados e desfazer essa ligação.

Erel-Ural *et al.* mostraram que uma alternativa para evitar a dissociação da ligação de hidrogênio é selecionar um polímero que tenha um pK_a mais elevado que o de poliácidos carboxílicos (entre 4 e 5) por exemplo, e assim diminuir a densidade de carga do grupo ionizável do polímero, para fortalecer a ligação de hidrogênio no filme e evitar

que ela seja desfeita em pH mais alto. No exemplo dos autores, um tipo específico de polifenol, o ácido tânico, foi escolhido pois seus grupos fenólicos são ótimos doadores de hidrogênio e são capazes de formar ligações mais resistentes com grupos carbonila.³⁶

No caso do GO, os grupos carboxílicos são mais ácidos e desprotonam mais facilmente, e alguns grupos hidroxila presentes numa posição orto na folha permitem que o ânion carboxilato seja estabilizado por ligação intramolecular de hidrogênio. Assim, é possível que mesmo em pH elevado, muitos grupos hidroxila (pka aproximadamente de 9,8) ainda se encontrem protonados para ancorar em grupos oxigenados de um polímero neutro, assim como fazem com os grupos COOH.³⁷

A técnica por LbL permite o controle da estrutura e espessura do filme em nível molecular, o que a torna bastante atraente. Atualmente, não existem muitas pesquisas que utilizem o AM em filmes automontados, principalmente quando se trata de crescimento do filme por ligação de hidrogênio. Trabalhos em que se utiliza AM catiônico em filmes por LbL, a interação predominante é eletrostática.^{38,39}

Por outro lado, o GO é um material muito utilizado em filmes produzidos por LbL, pois os grupos funcionais presentes em sua estrutura permitem a dispersão em meio aquoso o que facilita a deposição do GO sobre um substrato compatível.⁴⁰ Tais filmes podem ser aplicados em transistores de efeito de campo, baterias de lítio, células solares, sensores e nanocompósitos com polímero, pois vários estudos relatam que compósitos a base de materiais de grafeno apresentam um desempenho superior em relação aos componentes individuais. A presença de materiais de grafeno pode fornecer por exemplo maior condutividade para transferência de carga em reações eletroquímicas.^{11,41}

A automontagem de filmes de GO com polímeros é muito comum e pode ser realizada por interação eletrostática ou ligação de hidrogênio. No caso da interação eletrostática, como o GO se encontra carregado negativamente na maioria das vezes, é possível formar a interação utilizando um polieletrólito positivo (polication), e no caso da ligação de hidrogênio, a interação entre GO e polímero ocorre através de seus numerosos grupos oxigenados.⁴¹

A proposta do presente trabalho é desenvolver um filme automontado de AM e GO formado por ligação de hidrogênio, o que dispensa a necessidade de funcionalizar o AM e torna o processo mais simples.

2.4 Panorama do uso de sensores químicos e aplicação de filmes de GO/RGO em sensores de gás.

O uso de filmes nanocompósitos formados por nanotubos de carbono e grafeno em sensores se deve a sua condutividade variar com mudanças na composição físico-química do ambiente.^{42,43} Um sensor é basicamente um dispositivo que traduz uma informação de origem química para um sinal mensurável que possa ser interpretado facilmente.⁴⁴ A mudança nos níveis de condutividade da superfície do sensor pode ser associada à presença de um analito específico e servir como método de transdução. A variação sistemática da condutividade em função da concentração do analito permite ainda a sua quantificação. Além disso, para se ter um sensor efetivo é preciso que ele apresente um conjunto de propriedades adequadas, tais como: disponibilidade, estabilidade química, grande área superficial, atividade eletrocatalítica, janela eletroquímica ampla, alta mobilidade eletrônica.⁴⁵

O mecanismo de funcionamento de um sensor químico é esquematicamente descrito pela Fig.6. A detecção de um analito é iniciada por sua interação com a camada ativa do sensor, a qual pode ocasionar uma reação química ou somente uma mudança em alguma propriedade física. Tal mudança é convertida pelo transdutor em um sinal mensurável (elétrico, mecânico, óptico, eletroquímico, etc) e este é posteriormente interpretado por meio de parâmetros preestabelecidos a partir de dados analíticos de treinamento do sensor.⁴⁴

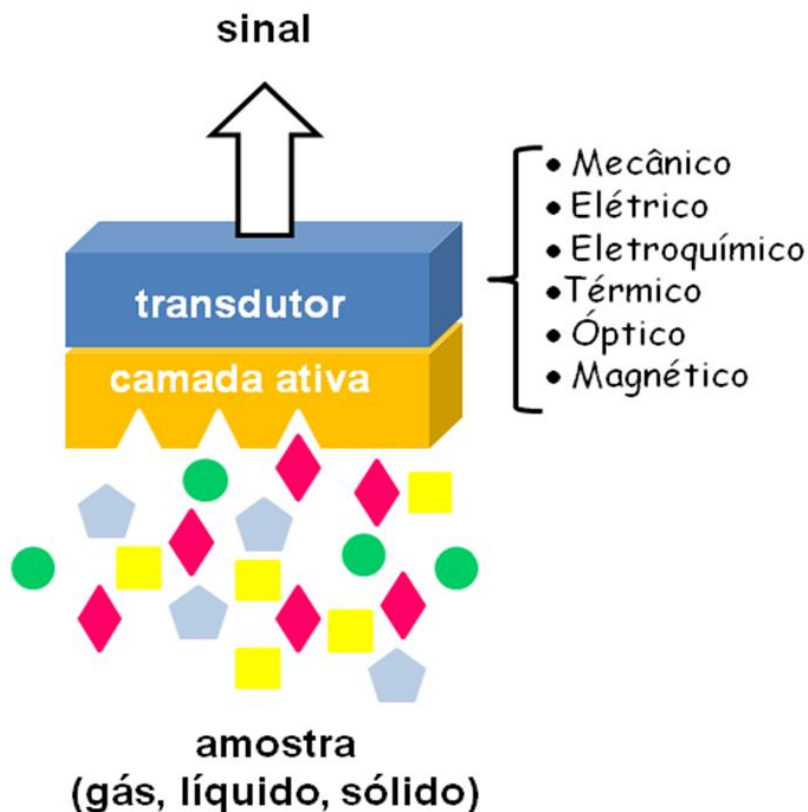


Figura 6. Ilustração esquemática de um sensor químico. Imagem retirada de acervo pessoal.

Um sensor precisa apresentar certas propriedades para um bom funcionamento, incluindo-se, elevada velocidade de resposta, reversibilidade, sensibilidade, seletividade, robustez, estabilidade em condições de operação e recuperação.⁴⁴

A motivação para produzir sensores de gás é proveniente da necessidade de monitorar a presença principalmente de certos gases nocivos gerados em diversos setores da indústria e agricultura. Os dispositivos baseados em óxidos metálicos são bastante utilizados para este fim, pois possuem boa capacidade de detecção, alta mobilidade eletrônica e rápida resposta e recuperação. Contudo, estes apresentam a desvantagem de exigirem altas temperaturas para seu funcionamento, o que requer maior gasto energético e circuitos mais complexos. Por este motivo, a necessidade de desenvolver sensores de gases que operem à temperatura ambiente tem crescido, assim como de buscar materiais alternativos para esta finalidade.⁴⁶ A detecção de espécies químicas por meio de sensores feitos de nanocarbonos como nanotubos e grafenos é uma aplicação promissora da nanotecnologia. As propriedades de superfície destes materiais permitem que o transporte eletrônico apresente elevada sensibilidade à adsorção de espécies de interesse.

Conseqüentemente, a fabricação de sensores baseados nestes fenômenos possibilitou a detecção de vapores de solventes, usando sistemas eletrônicos de baixa consumo energético e maior simplicidade.⁴²

No caso dos sensores com nanocarbonos, o mecanismo de transdução se baseia na variação da condutância (devido à transferência de carga ou mudança na mobilidade) ou na capacitância (devido ao dipolo intrínseco ou induzido) da camada ativa devido à interação com as moléculas do analito. A variação na condutância pode ser decorrente de um processo de transferência eletrônica através na superfície de contato do analito e o nanocarbono ou então de formação de uma dupla camada elétrica (polarização). Nos sensores com nanotubos, a interação se dá principalmente pelas paredes externas do nanotubo, enquanto que com sensores de grafeno, a interação se dá no plano basal e nas bordas da folha. Nos sensores com derivados do grafeno, especialmente RGO, a interação com as espécies moleculares do analito pode ocorrer com os domínios grafíticos, grupos oxigenados remanescentes e vacâncias.

Na maioria dos casos, a detecção de sensores com materiais de grafeno se baseia em processos de transferência de carga. Materiais semicondutores do tipo n quando entram em contato com espécies retiradoras de elétrons como, por exemplo, NO, NO₂ e CO, a transferência de carga ocorre do semicondutor para a espécie, levando à uma diminuição da densidade de carga do material e a um conseqüente aumento da sua resistividade elétrica.⁴⁷ Já o grafeno e derivados são semicondutores do tipo p, em que a resistividade tende a aumentar quando entram em contato com espécies doadoras de elétrons, tais como água, amônia e etanol. Na seção de resultados e discussão será avaliado o mecanismo de detecção dos sensores produzidos nesse trabalho.

Para aproveitar as propriedades elétricas do GO/RGO em sensores, a deposição de filmes ultrafinos é condição fundamental pois a espessura influencia no contato ideal com os eletrodos e também na sensibilidade do sensor. Nanocompósitos de AM com GO/RGO têm sido pouco explorados na literatura para uso em sensores, principalmente com transdução elétrica. O uso de AM é incomum para esta finalidade devido a suas propriedades elétricas limitadas. Contudo, o AM é um polímero barato, de grande disponibilidade e capaz de formar filmes com GO/RGO. Um exemplo disso é o trabalho de Jodar *et al*, no qual desenvolveram um sensor eletroquímico de RGO, nanopartícula de ouro e AM de batata pela técnica de casting. O AM serve como matriz de suporte para os demais componentes.^{5,48}

4. Materiais e métodos

4.1 Materiais

AM (Avebe Guaíra Amidos), hidrocloreto de poli (dialildimetil amônio) (PDAC) (Dosagem = 20%, Mw: 450.000 g/mol), hidróxido de amônio (P.A., Dosagem como NH_3 = 28-30%), peróxido de hidrogênio (P.A., Dosagem = 30%), hidrazina (Dosagem= 25%) e 3-mercaptopropanosulfonato de sódio (3-MPS) da Sigma-Aldrich Brasil foram usados assim como recebidos. Todas as soluções e suspensões foram preparadas com água ultrapura (resistividade: 18 Mohm/cm, purificador Milli-Q®). O GO foi preparado a partir de óxido de grafite (Gr-O), que foi sintetizado segundo o método de Hummers e Offeman⁴⁹ e fornecido pelo LABPOLN. As fórmulas estruturais do PDAC e 3-MPS são apresentadas na Fig.7. A deposição dos filmes foi efetuada em lâminas de quartzo (1 cm^2), vidro comum ($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$) e vidro com microeletrodos de ouro interdigitados, estes fornecidos pelo Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP.

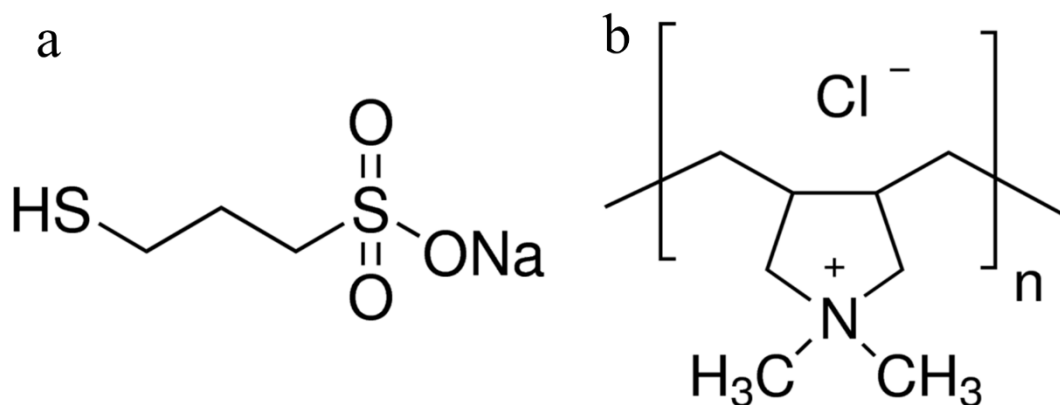


Figura 7. Estrutura do a) 3-mercaptopropanosulfonato de sódio (3-MPS) e b) hidrocloreto de poli (dialildimetil amônio) (PDAC).

4.2 Preparação das suspensões e soluções de deposição dos filmes

Para a suspensão de AM 1%, 2 g de AM foram suspensos em 200 mL de água ultrapura em agitação magnética com controle de temperatura até 80 °C por 1 hora. Após esta etapa, a suspensão foi levada para agitação ultrassônica pulsada por 10 minutos (152 W, 5 s ligado, 10 s desligado) em um disruptor ultrassônico Soni-tech Digital Sonifier 450.

A solução de PDAC (1 g L⁻¹) foi obtida a partir da diluição com água ultrapura da solução concentrada 20% (em massa) com agitação magnética.

O GO foi obtido a partir da dispersão do Gr-O em solução de NH₄OH (pH = 10) com agitação ultrassônica. A suspensão foi submetida ao disruptor na potência de 135 W por um total de 2 h em modo pulsado (5 s ligado, e 10 s desligado). Os sólidos eventualmente não dispersos foram eliminados por centrifugação (20.000 rpm por 15 minutos). A concentração da suspensão final foi determinada por gravimetria.

A suspensão de RGO-HZ (HZ = hidrazina) obtida por redução química do GO com hidrazina foi preparada conforme descrito na literatura⁵⁰. Num balão de fundo redondo, cerca de 10 mL de uma suspensão de GO (0,2 g/L, pH=10) foram misturados com 5 µL de hidrazina 25% e 35 µL de NH₄OH 28%. A mistura foi mantida em agitação magnética e aquecida a 90°C durante 1 h. Ao término da reação, a suspensão foi centrifugada para eliminar eventuais agregados e armazenada em temperatura ambiente e no escuro até a deposição dos filmes.

4.3 Limpeza e funcionalização de substratos

Para eliminar toda impureza remanescente nos substratos de quartzo e vidro, estes foram submetidos à limpeza com solução piranha (H₂SO₄/H₂O₂, 3:1, v/v) até o término da efervescência. Logo após, foram enxaguados com água ultrapura e colocados em solução RCA (NH₄OH/H₂O₂/H₂O, 1:1:5, v/v) por 30 minutos a 70°C. Após o tempo estabelecido, os substratos foram retirados da solução e enxaguadas com água ultrapura novamente. Por fim, os substratos foram armazenados em água ultrapura e refrigerados, até a deposição dos filmes.

As lâminas de vidro com microeletrodos de ouro interdigitados, foram mantidas imersas em solução aquosa de 3-MPS (0,02 mol/L) por 24 horas. Depois, foram enxaguadas com água ultrapura, secadas com ar comprimido e armazenadas secas até a

deposição dos filmes. Esta etapa torna a superfície do ouro negativamente carregada, devido à funcionalização com grupos $-\text{SO}_3^-$.

4.4 Deposição dos filmes AM/GO e RGO

Os filmes foram depositados manualmente pela imersão sucessiva dos substratos nas suspensões de AM (1%, pH=5,5) (ou PDAC 1 g L⁻¹, pH=9) e GO ou RGO-HZ, ambos 0,2 g.L⁻¹, pH=10). O aparato experimental consistiu de dois béqueres de 25 mL semipreenchidos até o mesmo nível com as suspensões de AM (ou PDAC utilizado para produzir um filme controle) e GO (ou RGO-HZ), separadamente. Entre cada imersão, o substrato+filme foi enxaguado com água ultrapura (pH=5,5) mantida em agitação magnética e secado com jato de ar comprimido.

Antes de cada filme, os substratos limpos de quartzo foram funcionalizados com uma camada de PDAC. O substrato foi imerso em solução de PDAC por 5 minutos, enxaguado com água ultrapura em agitação por 15 s e seco com jato de ar comprimido. Essa funcionalização é essencial pois torna o substrato positivamente carregado e favorece a adsorção de GO e RGO que são aniônicos. Depois disso, foram depositadas três arquiteturas de filmes: (AM/GO)-n, (AM/RGO-HZ)-n e (PDAC/GO)-n, com n variando de 1 até 10 imersões (ou bicamadas). O tempo de imersão nas suspensões e solução de PDAC foi de 5 minutos, enquanto a etapa de enxágue em água ultrapura foi de 20 s. No total foram feitas 10 imersões acompanhadas de enxágue e secagem, com a suspensão de GO ou RGO-HZ e outras 10 com a suspensão de AM (ou PDAC), de forma intercalada.

Igualmente, foram depositados sobre quartzo e microeletrodo interdigitado dois filmes (AM/GO)-n, com n = 2 e 5, para comparação e estudo do efeito da redução de camadas.

Os filmes (AM/GO)-10, (AM/RGO-HZ)-10 e (PDAC/GO)-10 foram produzidos até 10 bicamadas para certificar a homogeneidade da superfície pois é descrito na literatura que filmes ultrafinos com menos bicamadas (até 4) apresentam um número considerável de espaços vazios¹¹ dificultando a interação com os eletrodos nas trilhas da lâmina com microeletrodos interdigitados.

4.5 Redução fotoquímica dos filmes

Os filmes (AM/GO)-n e (PDAC/GO)-n depositados sobre quartzo (material que não absorve na região UV) e microeletrodos interdigitados foram expostos à radiação UV

(254 nm, 16 W) até não haver mais variação na absorbância (240 minutos). A câmara utilizada para a redução é mostrada nas fotos digitais da Fig.8. Foi realizado um estudo cinético por espectroscopia de absorção UV-vis com os filmes depositados sobre quartzo, visando à determinação da velocidade de reação da redução fotoquímica e a elucidação do mecanismo. A cada tempo distinto de redução, o filme foi retirado da câmara e levado ao espectrofotômetro UV-vis. Do mesmo modo, foi acompanhada a variação da resistência elétrica do filme depositado sobre o microeletrodo em função do tempo de exposição à radiação UV. No final da redução fotoquímica, foram obtidas duas arquiteturas adicionais: (AM/RGO-UV)-10 e (PDAC/RGO-UV)-10.

Os filmes (AM/RGO-UV)-10 e (PDAC/RGO-UV)-10 depositados em microeletrodo interdigitado foram produzidas 3 replicatas para medidas elétricas em modos estático e dinâmico, conforme descrito mais adiante.



Figura 8. Câmara construída para redução fotoquímica dos filmes. Imagem retirada de acervo pessoal.

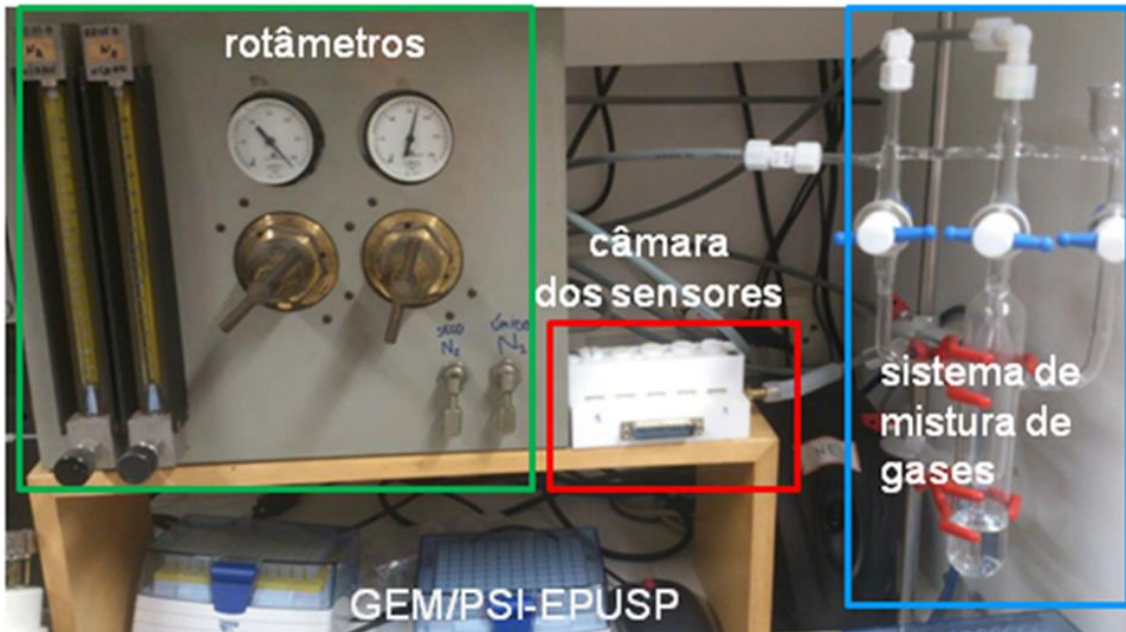
4.6 Caracterização dos filmes nanocompósitos

A deposição dos filmes sobre quartzo foi monitorada por espectroscopia de absorção UV-vis (Varian Cary 5000). Adicionalmente, a estrutura dos filmes foi investigada por espectroscopia de espalhamento Raman (Jobin Yvon T 6400 com laser de 514,5 nm) e espectros de infravermelho foram todos obtidos no Sistema VERTEX 70 da Bruker, na UFPA. A morfologia dos nanocompósitos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL 440A) no IB/UnB. Para esse estudo, todas as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro depositada por *sputtering*.

O comportamento elétrico dos filmes (variação da resistência com o tempo de redução fotoquímica, variação da resistência quando exposto a diferentes vapores) foi inicialmente estudado por medidas de resistência elétrica com um multímetro (Multímetro digital portátil Mod. ET1400 MINIPA-ET1400). Na avaliação do comportamento como sensor de gás, os filmes de diferentes arquiteturas depositados sobre os microeletrodos foram expostos ao vapor dos seguintes solventes: n-hexano (P.A. 95%, Sigma-Aldrich), metanol (Sigma-Aldrich), tolueno (P.A., Dinâmica, Química Contemporânea), diclorometano (P.A. Sigma-Aldrich), etanol (P.A. 95%, Sigma-Aldrich), acetona (P.A. Sigma-Aldrich), acetonitrila (P.A. Sigma-Aldrich), dimetilformamida (P.A. Sigma-Aldrich). Os eletrodos com os filmes foram introduzidos na garrafa do solvente de modo a receber o vapor ou *headspace* que estava em equilíbrio com o líquido. As leituras foram registradas quando o sinal elétrico se estabilizava, o que em geral ocorreu entre 10 s e 1-2 minutos. Depois, apenas o filme (AM/RGO-UV) foi avaliado como sensor de etanol e amônia, por apresentar um comportamento mais reprodutivo e conforme será apresentado mais adiante. Para esse experimento, as medições foram realizadas no modo estático, com os valores de resistência registrados num equipamento LCR-Meter da Instek. O analito, líquido, foi acondicionado num erlenmeyer de 250 mL que foi mantido num banho termostático de temperatura controlada em 25°C. O microeletrodo com filme foi conectado a uma tampa que fecha o erlenmeyer e mantém o sensor suspenso exposto ao vapor do solvente em equilíbrio com a fase líquida. Além disso, foram realizadas medições em modo dinâmico, tanto de resistência quanto de capacitância elétricas, num sistema disponibilizado pelo Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP (GEM-PSI-EPUSP). Uma foto digital do sistema e o respectivo esquemático são ilustrados na Fig.9. O sistema dispõe de um analisador de impedância HP modelo LCR-Meter 800, um painel com dois rotômetros

para controle do fluxo de gases, um conjunto de conexões em vidro para mistura dos gases e uma pequena câmara em Teflon onde os sensores (microeletrodos com filmes) são acomodados. O arraste dos gases até a câmara é feito com o auxílio de N₂ pressurizado. Os testes em modo dinâmico foram realizados apenas com água, etanol e amônia (hidróxido de amônio).

a



b

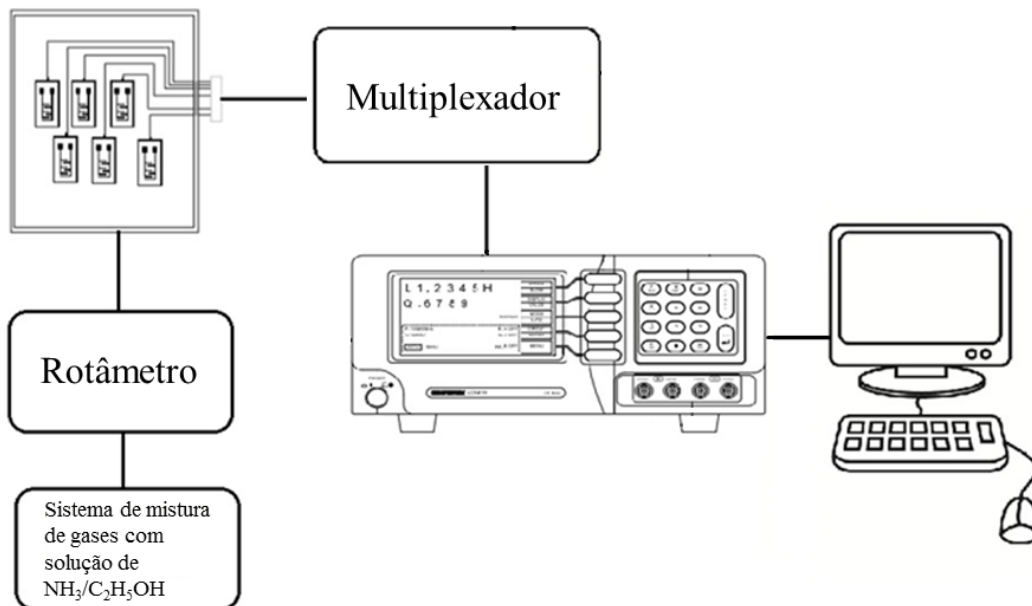


Figura 9. a) Foto digital e b) Diagrama esquemático do sistema automatizado com câmara de gases e controlador de fluxo. Imagens de acervo pessoal.

5. Resultados e discussão

5.1 Deposição e caracterização dos filmes.

A Fig. 10 apresenta os espectros da solução de PDAC e das suspensões de AM, RGO e GO, separadamente. Como é possível observar, o espectro de GO apresenta duas bandas, uma em torno de 230 nm, que indica a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ dos carbonos sp^2 e outra menos intensa perto de 300 nm, que pode ser atribuída à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos C=O.⁵¹ O RGO apresenta uma única banda em 260 nm que também é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos carbonos sp^2 , porém com deslocamento para menor energia. Essa banda se sobrepõe com a de 300 nm no RGO com o deslocamento que ocorre pelo aumento no número de carbonos sp^2 (o aumento de conjugação na folha desloca o pico para comprimentos de onda maiores). Por outro lado, o AM e o PDAC não apresentam transições eletrônicas nesta faixa, o que justifica a ausência de qualquer banda ou pico.

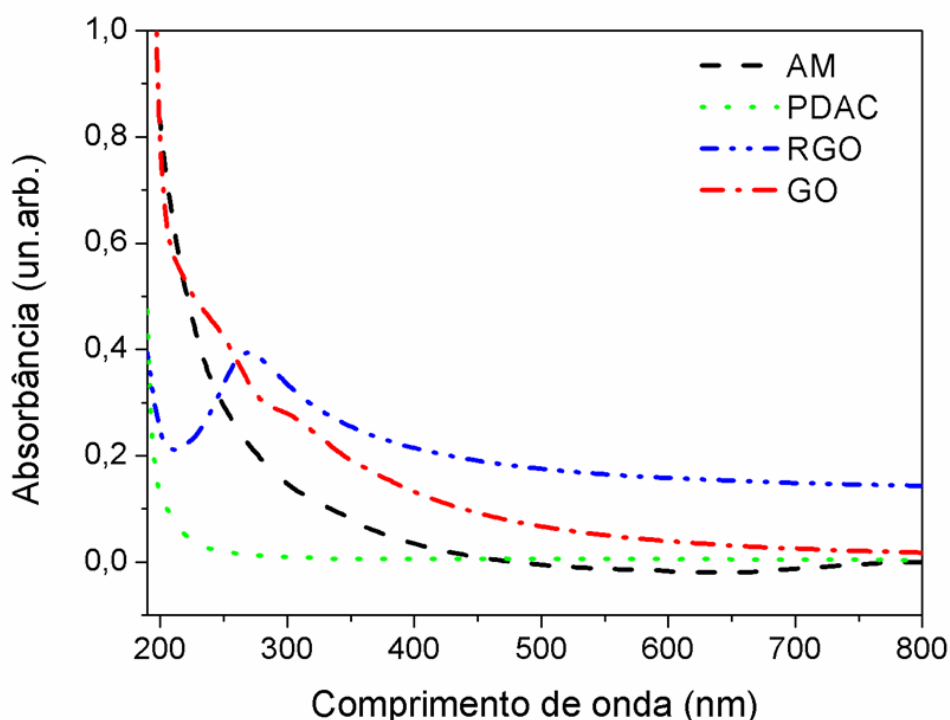


Figura 10. Espectros de absorção UV-Vis das soluções e suspensões dos materiais utilizados na deposição dos filmes.

A Fig. 11 apresenta os espectros de absorção UV-vis do filme AM/GO depositado sobre substrato de quartzo e os valores de absorbância em 230 nm em função do número de ciclos de deposição (ou bicamadas). Como é possível observar na Fig. 11a, os espectros são idênticos àquele do GO em suspensão, e as absorbâncias em 230 nm e em 300 nm aumentam linearmente com o número de bicamadas AM/GO. Foram selecionadas as absorbâncias da transição em 230 nm (pois suas bandas possuem um formato mais definido) para avaliar o crescimento do filme. A Fig. 11b confirma que há um aumento linear na absorbância com o aumento do número de bicamadas. A equação de regressão linear é dada por $\text{abs}(230 \text{ nm}) = a + bx$, com coeficiente de determinação, $r^2 = 0,99683$. Isso mostra que há adsorção de GO e, por consequência, de AM, e que a deposição é controlável pelo número de bicamadas, já que cada bicamada contribui com uma mesma quantidade de GO/AM para o filme.

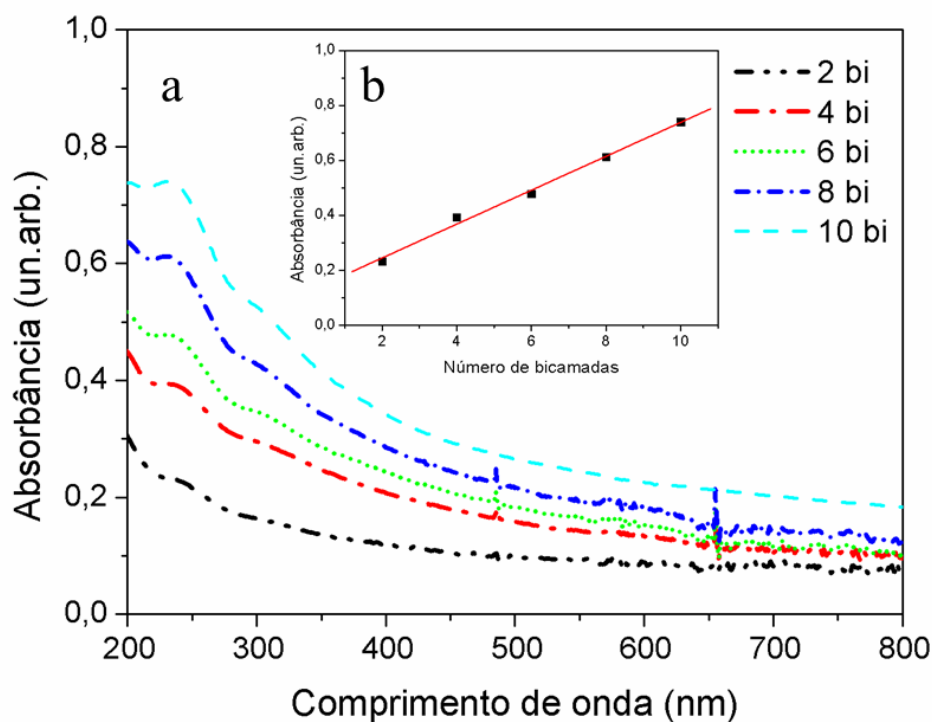


Figura 11. (a) Espectros de absorção UV-Vis do filme AM/GO depositado sobre quartzo com número crescente de bicamadas e (b) absorbância do filme em 230 nm em função do número de bicamadas.

Como mencionado anteriormente, o AM é um polímero neutro cujo grupo ionizável (-OH) tem $pK_a = 16$, o que indica que não ioniza na condição experimental adotada no trabalho. Com isso, fica descartada a possibilidade de GO e AM interagirem por atração eletrostática. Logo, aventamos a hipótese de que a formação do filme AM/GO ocorre por meio de ligações de hidrogênio.

Na Fig. 12 são apresentados os espectros de FTIR do GO, AM e do filme (AM/GO)-10. O intuito dessa caracterização é confirmar o modo de interação via ligação de hidrogênio entre GO e AM. No geral, a absorvância do GO no infravermelho está relacionada aos grupos funcionais localizados nas bordas e no plano basal das folhas, e cuja concentração depende das condições de síntese. Além disso, um número maior de folhas contribui para efeitos mais expressivos na absorvância.⁵² Contudo, isso dificulta na maioria das vezes a identificação de cada grupo, pois ocorrem muitos deslocamentos e sobreposições de picos dependendo da síntese e tratamento do GO. Por isso é possível somente inferir identificações mais prováveis (Tabela 1).

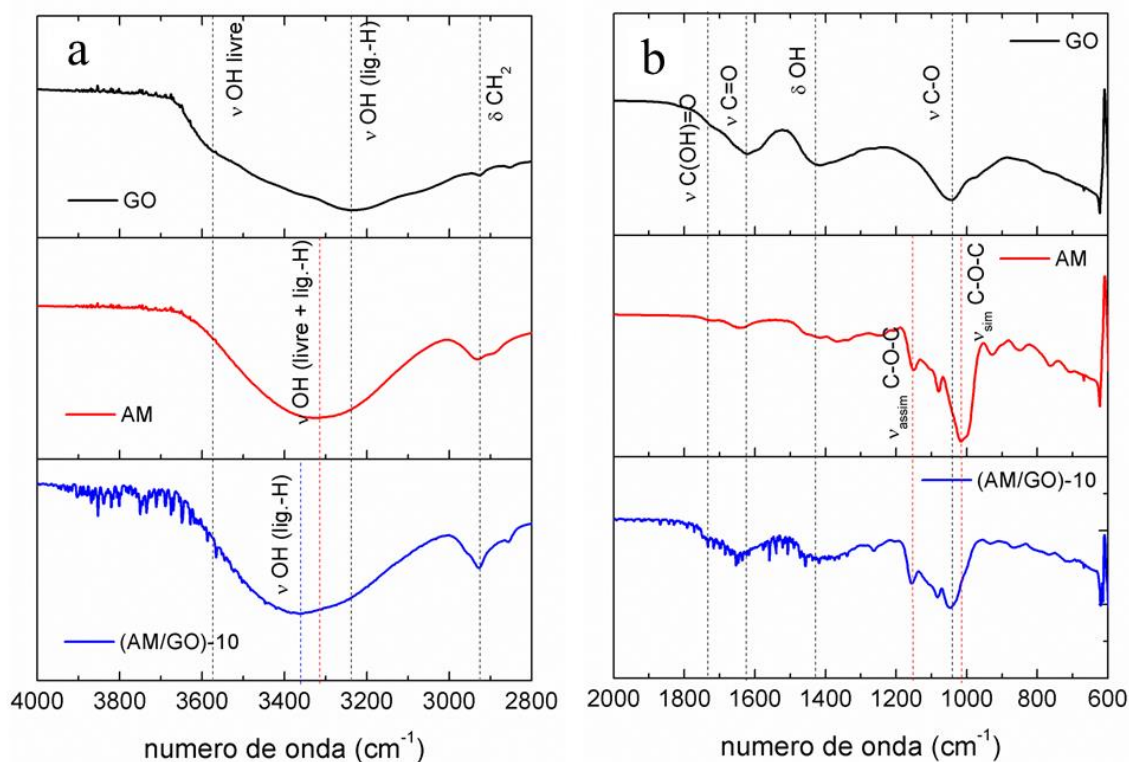


Figura 12. Espectros FTIR do GO, AM e do filme (AM/GO)-10 nas regiões a) IV-intermediário e b) IV-próximo.

Tabela 1. Transições vibracionais dos espectros FTIR com suas atribuições (tabela construída a partir de dados das referências⁵²⁻⁵⁶).

Posição das bandas (cm ⁻¹)			Atribuição	Comentários
GO	AM	(AM/GO)-10		
3572	-	3347	v OH (livre)	
3232	3317	3253	v OH (livre+lig.-H)	
	2932	2932	δ CH ₂ (assimétrica)	
1733		1733	v C(OH)=O	
1627	1644	1649	v C=O	Aumento de 5 cm ⁻¹ de AM para (AM/GO)-10 e 22 cm ⁻¹ de GO para (AM/GO)-10
1422			δ OH, v C-O (carboxílico)	
	1150	1157	v C-O-C (assimétrica)	Aumento de 7 cm ⁻¹ de AM para (AM/GO)-10
	1078	1083	v C-O	Aumento de 5 cm ⁻¹ de AM para (AM/GO)-10
1043		1047	v C-O-C (assimétrica)	Aumento de 4 cm ⁻¹ de GO para (AM/GO)-10
	1016	1050	v C-O (C-OH)	Aumento de 34 cm ⁻¹ de AM para (AM/GO)-10

As transições vibracionais do GO e do filme (AM/GO)-10, evidenciam a presença do grupo C-OH fenólico pelas bandas entre 3200-3600 cm⁻¹. O pico definido em 1422 cm⁻¹ que aparece no GO pode indicar estiramento da ligação C-O possivelmente de grupo epóxi.⁵²⁻⁵⁵ Em 2932 cm⁻¹ podemos observar o dobramento do grupo CH₂ muito pouco perceptível no GO e mais nítido nos demais espectros, por contribuição do AM. Em resumo, o espectro FT-IR do filme AM/GO apresenta uma característica predominante de AM, especialmente na região de estiramento -OH, com uma banda muito larga. Portanto, dados dessa vibração não permitem avaliar a formação de ligação de hidrogênio entre GO e AM no filme. Porém, é possível observar deslocamento nas transições vibracionais de AM e GO para frequências maiores no filme (AM/GO)-10, em grupos como C=O, C-O o que indica interação entre eles por ligação de hidrogênio.

A Fig. 13 apresenta as possíveis interações entre GO e AM. É possível observar que além de ligações de hidrogênio diretas entre grupos de ambos materiais, também há possibilidade de ligação entre ambos a partir de moléculas de água, proveniente do processo de fabricação do filme.

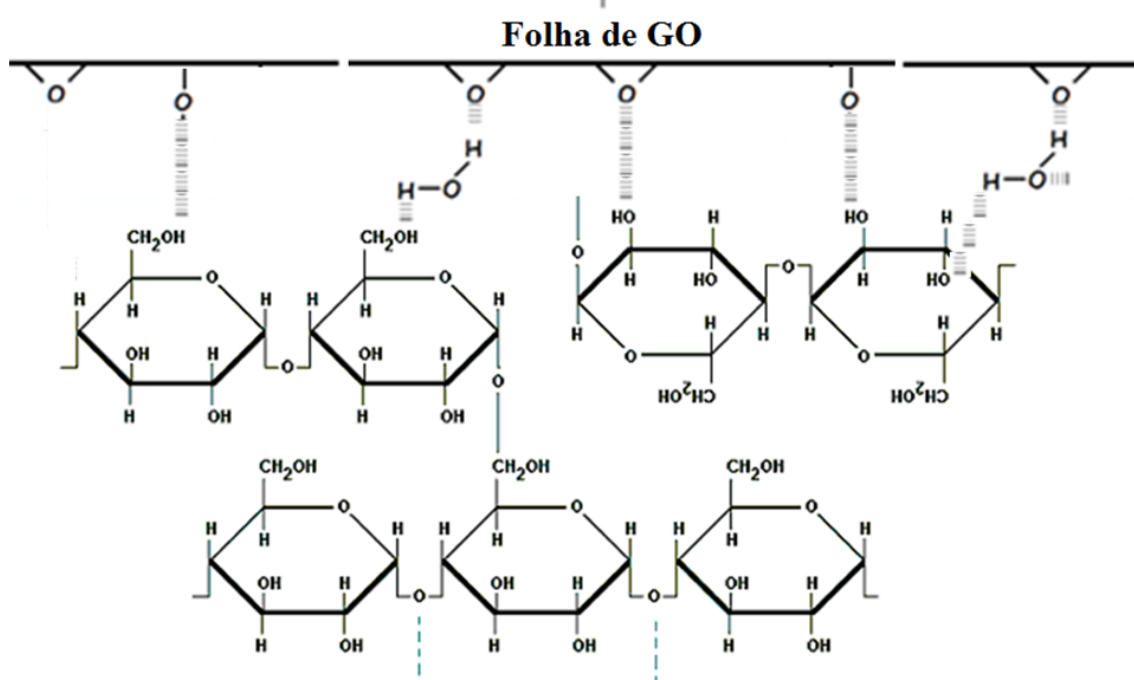


Figura 13. Ilustração da interação por ligação de hidrogênio entre GO e AM.
Imagem de acervo pessoal.

5.2 Estudo da redução fotoquímica de GO em filmes com AM e PDAC e cinética da reação.

A redução do filme é necessária para torná-lo condutivo o suficiente para ser usado como camada ativa em sensores de gás. A forma GO é muito isolante e seu comportamento elétrico é insensível à presença de substâncias diversas. Por outro, o AM é dissolvido pela hidrazina e, por isso, a redução com métodos mais brandos é necessária. Por isso, foi feita a opção pela redução fotoquímica. Para estudar a cinética de redução fotoquímica e assim compreender de que fatores a reação depende, um filme (AM-GO)-10 foi depositado sobre quartzo e submetido ao tratamento fotoquímico com radiação UV, 254 nm por até 240 minutos. Como mostrado na Figura 14, espectros de absorção UV-vis do filme foram registrados em diferentes intervalos de tempo de tratamento (14a). Para fins de comparação, o mesmo estudo foi realizado com o filme (PDAC/GO)-10 (14b). Como pode ser observado para os dois filmes, a absorbância máxima da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (entre 200-300 nm)⁶ aumenta e desloca para comprimentos de onda cada vez maiores à medida que o tempo de exposição à radiação aumenta. É possível concluir por esse resultado que a radiação UV é capaz de reduzir GO para RGO, com a formação de novos domínios sp^2 . Como há um forte deslocamento da linha de base do espectro, que também pode ser atribuído à criação de novos domínios sp^2 , a banda de carbonilas, $n \rightarrow \pi^*$, não pode ser percebida.⁵¹ Após o tratamento, o aumento da absorbância na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é mais significativo para o filme AM/GO comparado ao filme PDAC/GO.

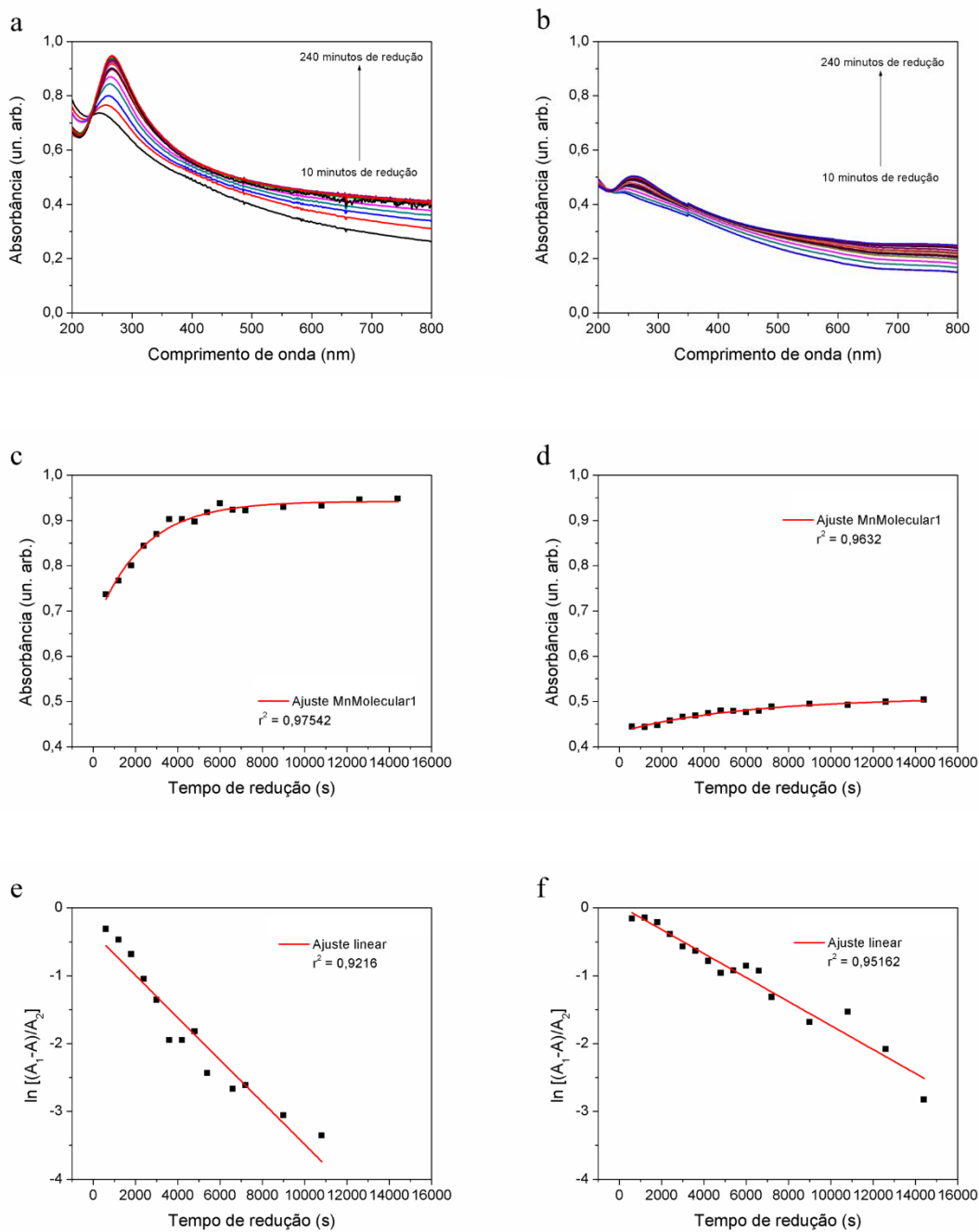


Figura 14. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes depositados sobre quartzo registrados após diferentes tempos de redução fotoquímica (a e b), variação da absorbância máxima com o tempo de fotorredução (c e d) e ajuste logarítmico dos dados segundo o modelo cinético de primeira ordem (e e f). Gráficos a, c e e, filme (AM/GO)-10; gráficos b, d e f, filme (PDAC/GO)-10.

A dependência do máximo de absorbância (entre 200-300 nm) de cada espectro com o tempo de redução é apresentada nas figuras 14c e 14d. A taxa de formação de RGO, a forma reduzida do GO, pode ser avaliada a partir da absorbância do filme em 230 nm, uma vez que pela Lei de Beer-Lambert esta grandeza é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente.⁵⁷ Observa-se um comportamento assintótico, com

aumento rápido da absorvância nos primeiros instantes seguido de saturação para longos períodos de redução. Visivelmente, a reação é mais eficiente no filme com AM, por apresentar maior aumento na absorvância (Fig. 14a e b). O modelo que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais para ambos os filmes foi o MnMolecular1 (equação 1) do software Origin 8.0. Este modelo se assemelha bastante à equação de processo com cinética de primeira ordem (Equação 2):

$$A = A_1 - A_2 \exp^{-kt} \text{ (Equação 1)}$$

$$[A] = [A_0] \exp^{-kt} \text{ (Equação 2)}$$

Na equação 1, A é a absorvância (em unidades arbitrárias) no instante t, enquanto $A_1 - A_2$ equivale à A_0 na equação 2, k é a constante observada de taxa (em s^{-1}) e t é o tempo de fotorredução em s. Na equação 2, [A] e $[A_0]$ são as concentrações nos instantes t e t = 0, respectivamente, expressos em mol.L⁻¹.

Para confirmar o modelo, foi primeiro obtida a forma linear da equação 1, conforme o desenvolvimento a seguir:

$$A = A_1 - A_2 \exp^{-kt} \text{ (Equação 1)}$$

$$A_1 - A = A_2 \exp^{-kt}$$

$$\frac{A_1 - A}{A_2} = \exp^{-kt}$$

Aplicando o ln a ambos os lados:

$$\ln \left[\frac{A_1 - A}{A_2} \right] = \ln[\exp^{-kt}]$$

$$\ln \left[\frac{A_1 - A}{A_2} \right] = -kt \text{ (Equação 3)}$$

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros para os ajustes segundo a equação 1 para os dados obtidos com os dois tipos de filmes submetidos à redução fotoquímica. Os valores de erros são baixos e confirmam a validade da equação 1 para descrever o processo de fotorredução.

Tabela 2. Parâmetros do ajuste MnMolecular1 da cinética de redução fotoquímica dos filmes (AM/GO)-10 e (PDAC/GO)-10.

Parâmetro	(AM/GO)-10	(PDAC/GO)-10
r^2	0,97542	0,9632
A1	$0,94254 \pm 0,00516$	$0,50844 \pm 0,00524$
A2	$0,28167 \pm 0,01429$	$0,07549 \pm 0,00440$
k (s ⁻¹)	$4,4 \times 10^{-4} \pm 0,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4} \pm 0,3 \times 10^{-4}$

Nas figuras 14e e 14f são apresentados os gráficos de $\ln [A_1 - A/A_2]$ versus tempo de tratamento fotoquímico com os dois filmes. Os parâmetros de ajuste com a equação 3 são mostrados na Tabela 3. Os valores de r^2 são piores que aqueles determinados diretamente pela equação 1. Contudo, ainda se aproximam bastante de 1 e, por conseguinte, corroboram que o mais provável é que a reação de fotorredução siga uma cinética de primeira ordem. Também, fica claro que o AM torna a reação mais rápida, com constantes de taxa entre 1,7 e 2,6 vezes maiores que aquelas determinadas para o filme com PDAC.

Tabela 3. Parâmetros do ajuste da cinética de redução fotoquímica segundo o modelo cinético de primeira ordem, equação 3, para os filmes (AM/GO)-10 e (PDAC/GO)-10.

Parâmetro	(AM/GO)-10	(PDAC/GO)-10
r^2	0,9216	0,95162
k (s ⁻¹)	$3,1 \times 10^{-4} \pm 0,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-5}$

Em alguns casos, há relações que não são inerentemente lineares, mas podem se aproximar de uma regressão linear, após uma transformação. Em particular, é possível utilizar então a regressão exponencial para tais casos em que após aplicar o \ln , a relação torna-se linear.⁵⁸ O ajuste MnMolecular1 é uma outra forma do modelo MnMolecular que é usado para descrever o modelo de crescimento monomolecular, é derivado então de uma expressão exponencial⁵⁹ e é o modelo que apresenta sentido químico à reação.

Além disso, o ajuste dos dados experimentais com outras equações foi avaliado. Contudo, são equações de difícil interpretação ou de significado físico não condizente com o processo em questão. Assim sendo, a regressão Logistic, dada pela equação 4,

$$y = \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + (x/x_0)^p)} + A_2$$

em que A_1 se refere ao valor mínimo que pode ser obtido (isto é, o que acontece quando a dose tende a 0), A_2 é o valor máximo que pode ser obtido (isto é, o que acontece com a dose infinita), x_0 é o o ponto de inflexão (o ponto na curva em forma de S entre A_1 e A_2) e p representa o declive da curva (está relacionado à inclinação da curva no ponto x_0). O valor de $r^2 = 0,98312$ desse ajuste, é mais próximo de 1 que aquele obtido com o modelo MnMolecular1 e é apresentado na Figura 15. Porém, esse é um modelo estatístico e utilizado para analisar respostas de doses em farmacologia ou química em um conjunto de dados em que existam uma ou mais variáveis independentes que determinam um resultado.^{59,60} Isso não condiz com a situação da fotorredução e seus parâmetros também não indicam nenhuma compreensão do mecanismo de reação, pois modelo necessário visa a compreensão da reação de redução do GO, não uma análise estatística.

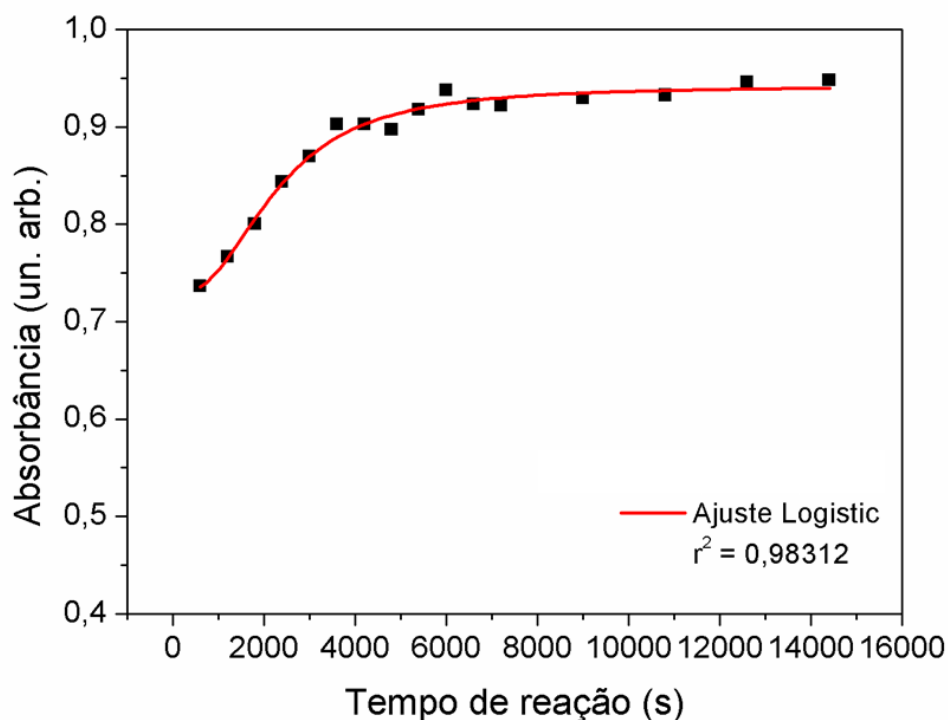


Figura 15. Ajuste dos dados da fotorredução do filme (AM/GO)-10 com o modelo Logístico.

Outros ajustes foram testados e o Logístico foi o único que apresentou um r^2 de maior valor. Os demais ajustes resultaram em curvas de mesmo formato e valor de r^2 do MnMolecular1. Isso pode ser explicado pelo fato de se basearem em equações com termos exponenciais, como por exemplo o YeldFert1 e o próprio ExponentialFit, cujos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

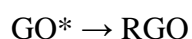
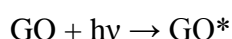
Tabela 4. Valores do Ajuste YeldFert1.

Equação	$y = a + b \cdot \exp(-k \cdot x)$		
r^2	0,97542		
		Valor	Erro
abs	a	0,94254	0,00516
abs	b	-0,2817	0,01429
abs	k	0,0263	0,00249

Tabela 5. Valores do ajuste ExponentialFit.

Equação	$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$		
r^2	0,97542		
		Valor	Erro
abs	y_0	0,94254	0,00516
abs	A	-0,2817	0,01429
abs	R_0	-0,0263	0,00249

Se considerarmos o mecanismo mais simples de fotorredução em que apenas o GO é o reagente, as reações elementares são:



e as respectivas equações de taxa são:

$$v_1 = I_{abs}$$

$$v_2 = k[\text{GO}^*]$$

Dessa forma, o consumo de GO é dado por v_1 . Desde que o GO esteja presente e o decaimento da espécie GO^* seja rápido e permita aproximação por estado estacionário, a taxa de formação de RGO (ou de fotorredução) depende apenas da intensidade da radiação absorvida I_{abs} . O decaimento da espécie excitada é dado por v_2 . Não podemos afirmar que o decaimento de GO^* seja todo convertido em redução. Parte da energia pode ainda ser dissipada por conversão interna.

A fotorredução do GO com luz ainda é um assunto pouco explorado, porém, é possível encontrar na literatura o uso de laser, luz UV artificial e até mesmo luz do sol na reação de redução. No caso da luz solar, foi visto que o comportamento de fotorredução do GO é diferente em relação ao da redução sob irradiação UV-C (luz UV artificial com comprimento de onda < 280 nm) em termos de taxa e ordem de reação. Inicialmente, o GO sofre uma redução fotoquímica rápida (< 10 h) com a luz solar, a qual provavelmente só depende da intensidade de radiação (o que confirma que é de primeira ordem), seguida de um período mais longo em que são formados produtos intermediários derivados da irradiação inicial. Tais produtos dependem então da presença de O_2 , o que pode significar que nessa fase a reação se torne de segunda ordem.⁶¹ Estes estudos são os que nos guiam

para a hipótese de que esta reação seja de primeira ordem e para o uso do modelo selecionado (cinética de primeira ordem).

Os mecanismos de fotorredução do GO para RGO ocorrem por meio da excitação de elétrons de domínios sp^2 na superfície da folha do GO. Os pares elétron-buraco gerados se movem para os diferentes grupos (-OH, -COOH, -CO) e rompem as ligações C-O, desprendendo O_2 , H_2O , CO e CO_2 . Conseqüentemente, há um aumento do número de domínios sp^2 .³² Como descrito na literatura, a redução de GO na presença de $AgNO_3$ é seguida da formação de partículas de Ag^0 na presença de etilenoglicol e $NaBH_4$, o que indica que esse sistema redutor provavelmente transfere elétrons para o GO.⁶² De forma similar, é provável que o amido transfira densidade eletrônica para o GO, já que na folha é gerado um potencial de óxido-redução mais oxidante pela presença de pares elétron-buraco devido à absorção da radiação. Dessa forma, espera-se que o amido sofra oxidação simultaneamente à redução do GO. Visando avaliar esta hipótese, o filme submetido à redução fotoquímica, então (AM/RGO-UV)-10, foi caracterizado por espectroscopia FTIR. O espectro obtido é comparado com os espectros do AM e do filme (AM/GO)-10 antes da redução, na Fig.16.

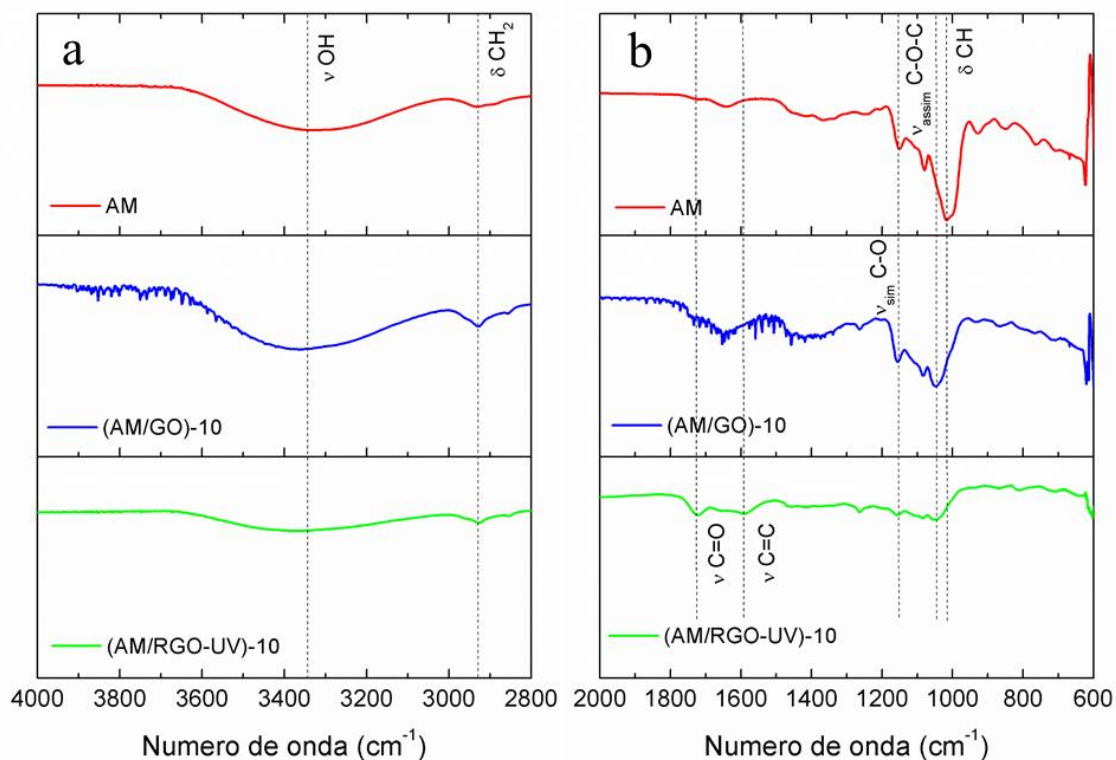


Figura 16. Espectros FTIR do AM e dos filmes (AM/GO)-10 e (AM/RGO-UV)-10 nas regiões a) IV-intermediário e b) IV-próximo.

Como pode ser notado, há uma diminuição da intensidade de todas as bandas relativas aos grupos oxigenados nos espectros do filme reduzido, o que é um indicativo da restauração da estrutura gráfica devido à ação da radiação UV. Na Fig. 16a, a intensidade da banda de estiramento da ligação -OH diminuiu no filme (AM/RGO-UV)-10. Na Fig. 16b, o efeito da radiação UV é ainda mais evidente quando comparado ao AM e ao filme (AM/GO)-10. Em particular, verifica-se o aparecimento de uma banda em 1590 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=C e condizente com a restauração da estrutura gráfica. Para finalizar, verifica-se a intensificação de uma banda em 1723 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O em aldeídos. Uma vez que a radiação UV não é capaz de remover os grupos ácido carboxílico do GO, aventamos a possibilidade de oxidação do AM, conforme sugerido para o mecanismo de fotoredução acompanhado da transferência de elétrons do AM para o GO. Essa observação corrobora para o fato da cinética de fotoredução ser mais rápida no filme com AM em comparação ao filme com PDAC. Existem outros efeitos envolvidos quando há incidência de radiação UV, como o fototérmico, que gera pontos de aquecimento na folha de GO, principalmente em meio aquoso, que permitem a redução.⁶³ No caso, todos

os filmes do trabalho foram feitos a partir de suspensões aquosas, o que indica que esse efeito também possa estar ocorrendo.

A espectroscopia Raman é bastante útil na elucidação de estruturas de nanocarbonos. Com ela, é possível distinguir entre as fases GO e RGO por meio da análise das intensidades (ou áreas) das bandas características, D, G e 2D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , respectivamente. A banda G está relacionada à vibração no plano dos carbonos sp^2 , e apresenta simetria E_{2g} . A banda D, de simetria A_{1g} , também se deve à vibração no plano dos carbonos sp^2 , mas daqueles inseridos em domínios de carbonos sp^3 , oriundos da oxidação do grafite. Os domínios sp^3 são considerados defeitos na estrutura original do grafite e, por isso, o nome banda D (D=defeitos). A banda 2D localiza-se em quase o dobro da frequência da banda D. Pode ser considerada um harmônico da banda D e seu formato e intensidade dependem do número de folhas de GO presentes. A intensidade da banda 2D diminui com o aumento no número de folhas do nanocarbono.⁶

De acordo com a literatura, a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao número de domínios de carbonos sp^2 , ou grafíticos. Logo, esse valor pode ser usado para estimar a eficiência do processo de redução de GO para RGO. O aumento de (I_D/I_G) é esperado quando o GO é reduzido.^{11,6}

A redução do GO é descrita pela teoria de Tuinstra e Koenig, em que a razão da intensidade da banda D com a banda G (I_D/I_G) é dada por: $I_D/I_G = C(\lambda) / L_a$, em que L_a é o tamanho do domínio grafítico e $C(\lambda)$ é o coeficiente de escala variável ($= 44\text{ \AA}$, somente válido para um comprimento de onda de excitação próximo de $514,5\text{ nm}$).⁴⁶

Uma expressão geral do tamanho do domínio grafítico (L_a) em relação à intensidade I_D/I_G pode ser dada por: $L_a(\text{nm}) = (2,4 * 10^{-10})\lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$.⁶⁴

Por isso, os valores da razão I_D/I_G podem variar dependendo das condições de síntese e propriedades do GO, pelo que não existem valores de referência dessa razão, e o que se utiliza para confirmar a redução é justamente seu aumento.

Na Fig. 17 são apresentados os espectros Raman do filme (AM/GO)-10, antes e depois do tratamento fotoquímico por 240 min. O espectro da amostra antes da redução (em vermelho) mostra um par de bandas destacadas, em 1343 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} (muito próximos dos valores descritos na literatura), os quais representam a banda D e G,

respectivamente. Outra banda menos intensa também é detectada próximo de 3000 cm^{-1} , que representa a banda 2D. Sua baixa intensidade e formato alargado indica que há várias folhas de GO empilhadas, o que é condizente com a estrutura do filme depositado.⁶ O espectro da amostra após a redução difere do espectro da amostra antes da redução apenas pela razão I_D/I_G , que é maior (a razão $I_D/I_G = 0,8$ antes da redução fotoquímica, enquanto $I_D/I_G = 0,94$ após a redução). Esse aumento confirma que houve redução do filme com a exposição à radiação UV pela criação de novos domínios gráfiticos destruídos na oxidação do grafite.

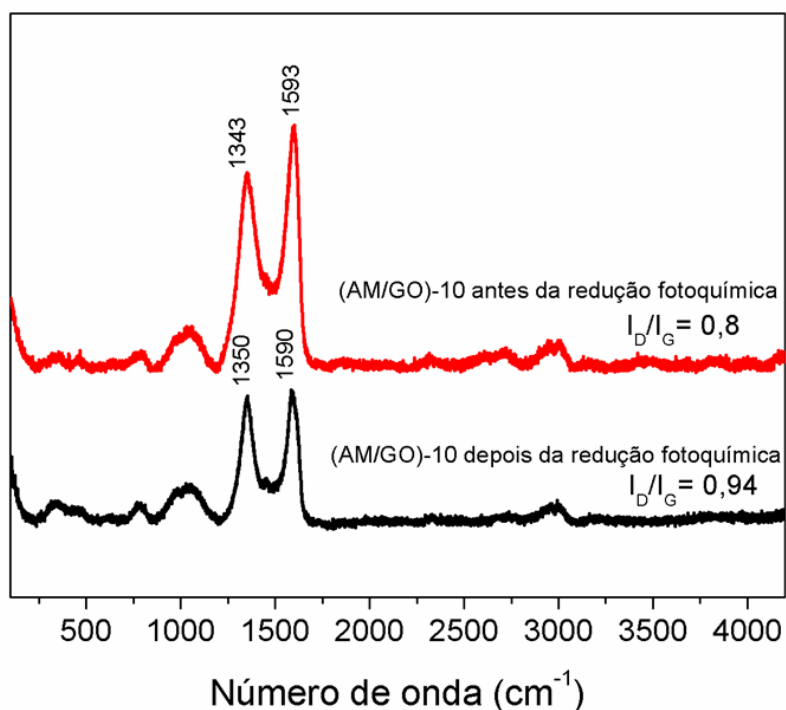


Figura 17. Espectros Raman do filme (AM/GO)-10 antes e depois do tratamento fotoquímico por 240 min. de exposição à radiação UV 254 nm. O valor I_D/I_G é indicado para cada amostra.

A partir dos valores obtidos de I_D/I_G é possível calcular então o tamanho do domínio grafítico do filme (AM/GO)-10 antes e depois da redução fotoquímica. As análises foram feitas com $\lambda_l = 514,5$ nm.

Para L_a do filme antes da redução:

$$L_a(nm) = (2,4 * 10^{-10})514,5^4(0,8)^{-1} = 21,021 \text{ nm}$$

Para L_a após a redução:

$$L_a(nm) = (2,4 * 10^{-10})514,5^4(0,94)^{-1} = 17,89 \text{ nm}$$

Esses resultados indicam que houve um aumento no número de domínios grafíticos menores, o que contribui para a diminuição do tamanho L_a determinado, que é um valor médio de todos os domínios responsáveis pela absorção da radiação 514,5 nm e seu espalhamento.

5.3 Avaliação da redução fotoquímica variando o número de bicamadas (n=2 e 5).

A redução fotoquímica foi avaliada em filmes de 2 e 5 bicamadas a fim de confirmar a ordem do mecanismo, para afirmar que a cinética não depende da concentração de reagente (GO), ou seja, ao variar o número de bicamadas, o comportamento deveria ser o mesmo. A Fig. 17 apresenta o estudo cinético da reação fotoquímica dos filmes (AM/GO)-2 e (AM/GO)-5.

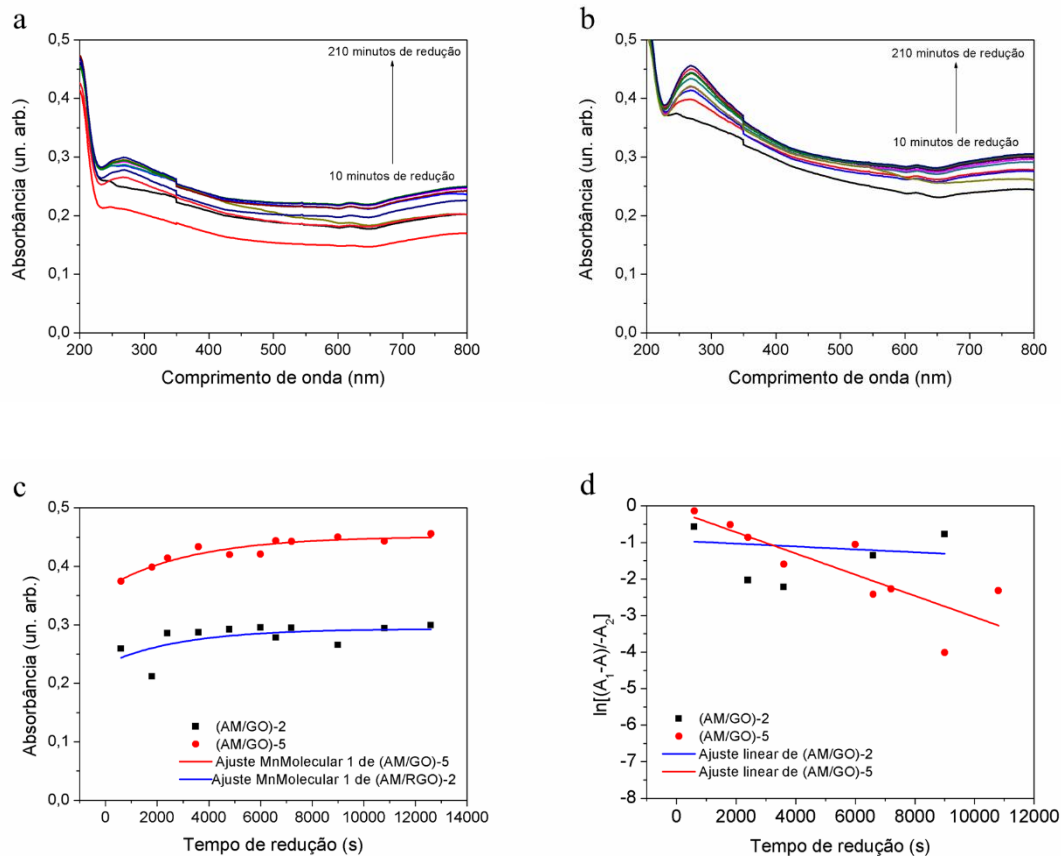


Figura 18. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes depositados sobre quartzo registrados após diferentes tempos de redução fotoquímica a) AM/GO-2bi e b) AM/GO-5bi, c) variação da absorbância máxima com o tempo de fotorredução e d) ajuste logarítmico dos dados segundo o modelo cinético de primeira ordem.

De fato, como pode ser observado nas figuras 18a e 18b o comportamento da reação parece ter um formato assintótico assim como no filme com 10 bicamadas. Foi utilizado então o mesmo ajuste (MnMolecular1). Porém as regressões apresentaram coeficientes de correlação bastante baixos em comparação com o filme com maior número de bicamadas. O r^2 do ajuste MnMolecular1 para o filme (AM/GO)-2 teve o valor de 0,21089 e para o filme (AM/GO)-5 o valor foi de 0,86033. Em relação a curva do \ln desse ajuste, o r^2 do filme de 2 bicamadas foi -0,22834 e para o de 5 bicamadas foi 0,65044. Esses resultados podem sugerir que o ajuste talvez não seja o adequado, porém foi o selecionado pois o sistema e os materiais são os mesmos, sendo que a única diferença é a quantidade de material em cada filme e a disposição em que se encontram no substrato o que influencia nos resultados.

Baseado nos resultados para o filme de 10 bicamadas, podemos afirmar que o mecanismo de reação é de primeira ordem pois o ajuste utilizado foi o que apresentou significado físico. Contudo, quando reduzimos o número de bicamadas, fica mais difícil monitorar a reação, pois não há total homogeneidade no filme e ocorrem pequenas oscilações nas medidas de absorvância. Isto é confirmado pela análise de microscopia eletrônica, que permite avaliar a morfologia da superfície do filme. Para confirmar tal hipótese, foram obtidas imagens da morfologia dos filmes.

A Fig. 19 apresenta a micromorfologia da superfície dos filmes com GO. A superfície do filme (PDAC/RGO-UV)-10 (Fig.19a) é bastante lisa quando comparada com a dos filmes (AM/RGO-UV)-10 (Fig. 19b) e (AM/RGO-HZ)-10 (Fig. 19c), que é mais rugosa. É possível que isso aconteça devido à conformação mais estendida das cadeias de PDAC comparada ao enovelamento mais compacto das cadeias de AM. Por outro lado, o filme (AM/RGO-UV)-5 (Fig. 19d) é mais irregular, com a presença de furos. Isso explica a dificuldade em monitorar a fotorredução de filmes mais finos por espectroscopia UV-vis.

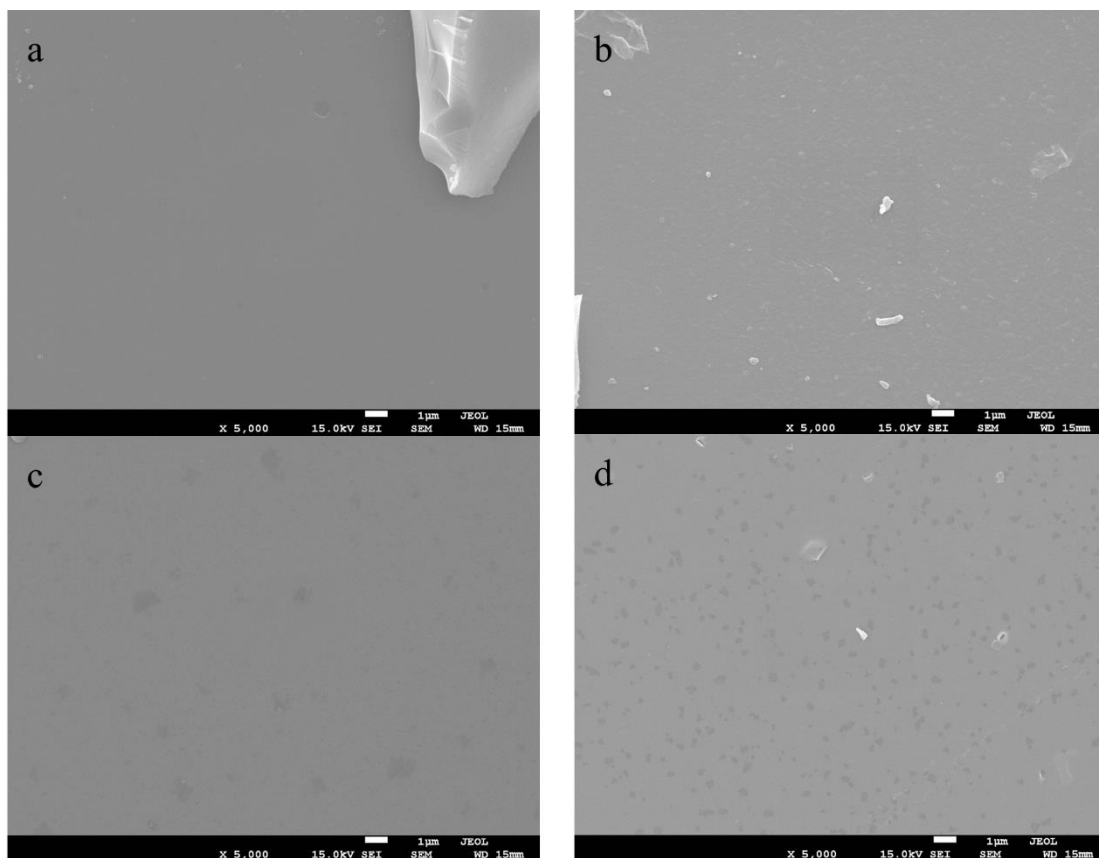


Figura 19. Imagens coletadas pelo MEV da morfologia da superfície dos filmes a) (PDAC/RGO)-10, b) (AM/RGO-HZ)-10 c) (AM/RGO-UV)-10 e d) (AM/RGO-UV)-5

5.4 Caracterização do comportamento elétrico dos filmes.

Para o estudo das propriedades elétricas, os filmes foram depositados sobre microeletrodos interdigitados de ouro. Na Fig. 20 são apresentadas fotografias digitais dos filmes (AM/GO)-10 (Fig. 20a) e (AM/RGO-UV)-10 (Fig. 20b). É possível observar que há grande diferença na coloração de ambos filmes, pois o filme reduzido, (AM/RGO-UV)-10 (Fig. 20b) é muito mais escuro após a fotorredução. Esta é mais uma evidência da eficácia da redução fotoquímica.

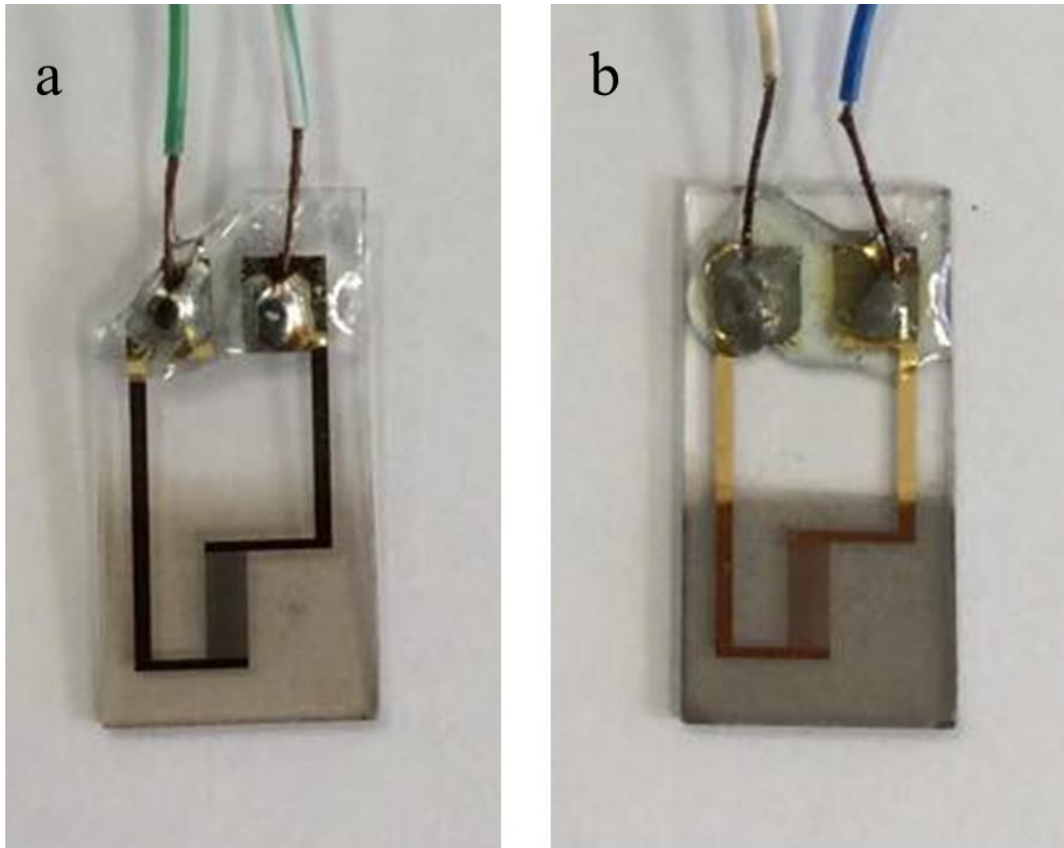


Figura 20. Fotografias digitais dos filmes (AM/GO)-10 depositados sobre microeletrodos interdigitados, antes a) e depois da redução fotoquímica b) com radiação UV 254 nm.

Na Fig. 21 são apresentadas fotografias dos filmes (PDAC/RGO-UV)-10 e (AM/RGO-UV)-10 (obtidos por redução fotoquímica com radiação UV por 240 minutos) e (AM/RGO-HZ)-10 (depositado a partir de suspensão de RGO-HZ). As imagens evidenciam que o filme de (PDAC/RGO-UV)-10 (Fig. 21a) é levemente mais claro que os demais enquanto o filme (AM/RGO-HZ)-10 (Fig. 21b) apresenta pontos de material agregado visíveis a olho nu, advindos da baixa estabilidade da suspensão de RGO-HZ usada na deposição do filme. O filme (AM/RGO-UV)-10 (Fig. 21c) é o mais escuro de todos o que indica maior massa de RGO e redução mais eficiente.

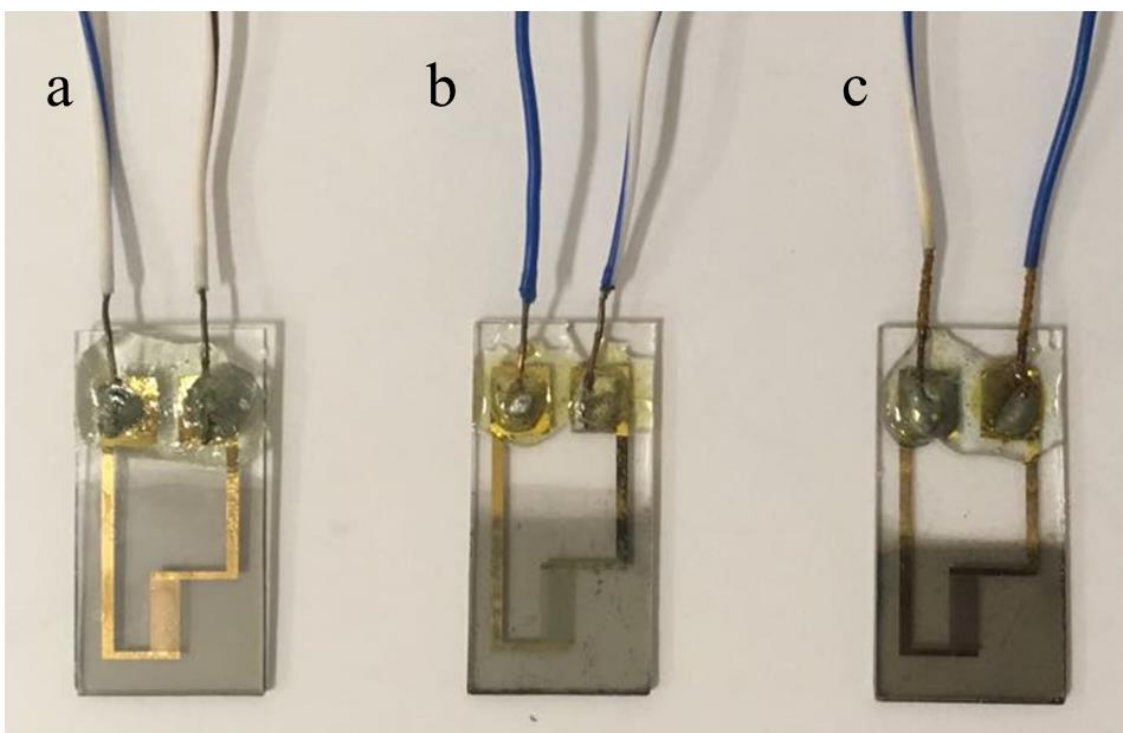


Figura 21. Fotografias digitais dos filmes depositados sobre microeletrodos interdigitados e reduzidos a) (PDAC/RGO-UV)10, b) (AM/RGO-HZ)10 e c) (AM/RGO-UV)10.

5.4.1 Monitoração da redução fotoquímica por medidas de resistência elétrica DC.

Uma vez que a redução de GO para RGO reestabelece parte do sistema conjugado, a resistência elétrica do filme deve diminuir com o tratamento fotoquímico. Nas figuras 22 e 23 é apresentada a dependência da resistência dos filmes (PDAC/GO)-10 e (AM/GO)-10 com o tempo de tratamento fotoquímico. Como esperado, em ambos os filmes a resistência diminui à medida que o tempo de tratamento aumenta. A queda de resistência é mais abrupta nos primeiros instantes e depois atinge um valor constante. Contudo, verifica-se que a eficiência do tratamento depende da presença de PDAC ou AM, como já observado no estudo cinético apresentado na seção 5.2. No filme com PDAC, Fig. 22, a resistência inicial diminui cerca de 1.000 vezes após o tratamento. Já no filme com AM, Fig. 23, a resistência diminui 10.000 vezes após o mesmo período de tratamento. Assim como os dados de espectroscopia UV-vis, as medidas de resistência elétrica mostram que a redução fotoquímica do GO é mais eficiente no filme com AM.

Além disso, é possível observar que há diferença entre o tempo de início da redução para o filme (AM/GO)-10 em relação ao filme (PDAC/GO)-10. No filme com PDAC a redução começa a apresentar diminuição nos valores de resistência somente após cerca de 120 minutos, enquanto o filme com AM apresenta diminuição na resistência a partir de 60 minutos, o que indica que em um intervalo de tempo menor o filme de AM apresenta menor resistência que no filme de PDAC.

Em relação ao tempo ótimo de redução, não há muita diferença entre ambos os filmes, pois como é possível observar nos gráficos inseridos (Figuras 22 e 23) evidenciando uma ampliação de ambas curvas, ambos os filmes apresentam uma estabilização nos valores de resistência a partir de aproximadamente 330 minutos.

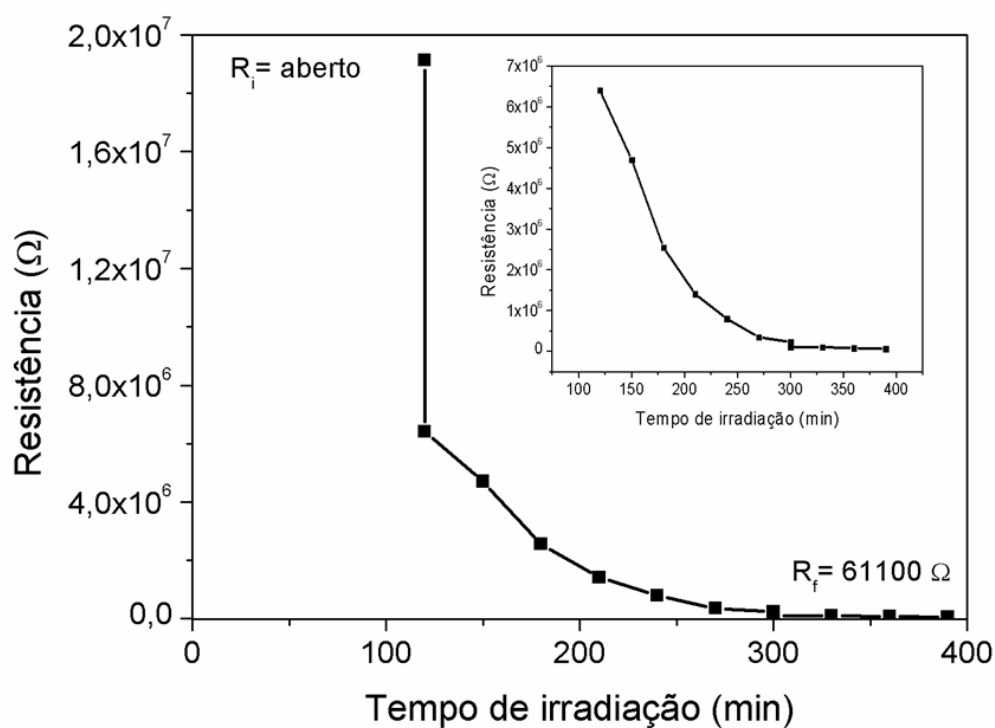


Figura 22. Variação da resistência elétrica do filme (PDAC/GO)-10 com o tempo de redução fotoquímica. O gráfico inserido mostra uma ampliação da escala. R_i e R_f representam a resistência elétrica inicial e final, respectivamente.

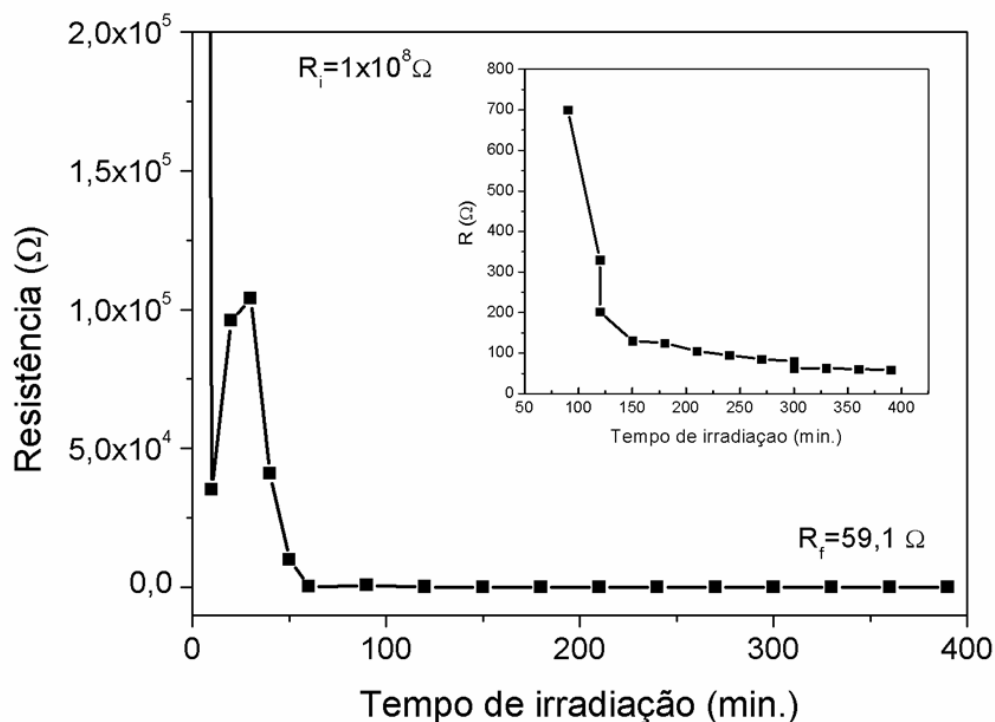


Figura 23. Variação da resistência elétrica do filme (AM/GO)-10 com o tempo de redução fotoquímica. O gráfico inserido mostra uma ampliação da escala. R_i e R_f representam a resistência elétrica inicial e final, respectivamente.

5.4.2 Comportamento elétrico dos filmes na presença de solventes.

O comportamento elétrico das três arquiteturas de filmes reduzidos e depositados sobre os microeletrodos, (PDAC/RGO-UV)-10, (AM/RGO-HZ)-10 e (AM/RGO-UV)-10, foi avaliado na presença do vapor de diferentes solventes: hexano, metanol, etanol, tolueno, diclorometano, acetona, acetonitrila e dimetil formamida (DMF). Cada filme foi imerso no frasco do solvente de modo a ficar em contato apenas com o vapor acima do nível do líquido (*headspace*), conforme descrito na parte experimental. A resistência elétrica DC foi registrada quando seu valor atingiu estabilidade, o que em geral foi de 1 a 2 minutos, para a maioria dos solventes. Os testes foram realizados três vezes, em dias diferentes. A temperatura média do laboratório durante as medições foi próxima de 25°C. Na Fig. 24 é apresentada a variação percentual de resistência (ΔR), calculada pela equação 5.

$$\Delta R (\%) = \frac{R_f - R_i}{R_i} \times 100\% \text{ (Equação 5)}$$

em que R_f e R_i são a resistência final (depois do vapor) e inicial (antes do vapor) do filme.

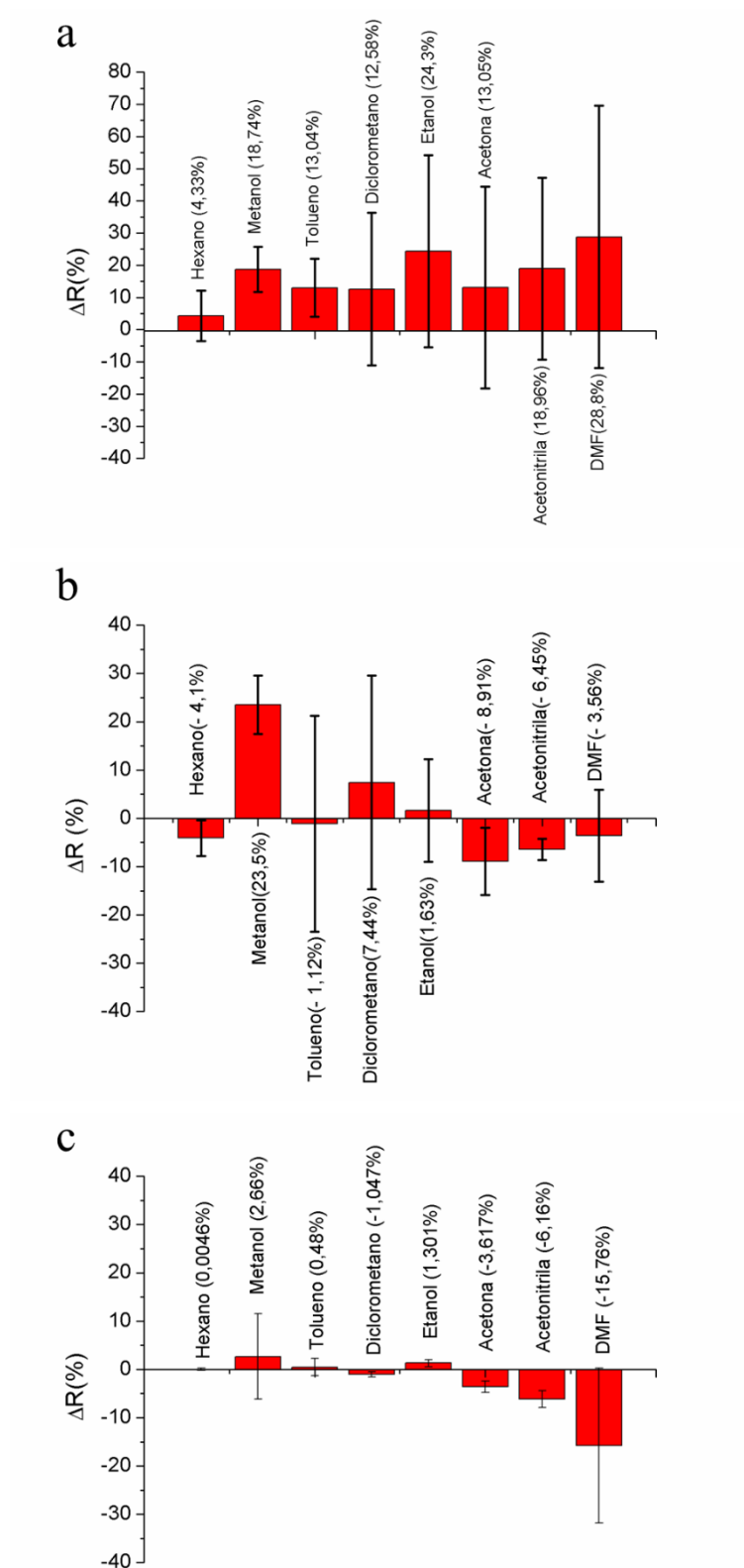


Figura 24. Variação da resistência DC dos filmes para vapores de diferentes solventes, conforme indicado, a) (PDAC/RGO-UV)-10, b) (AM/RGO-HZ)-10 e c) (AM/RGO-UV)-10.

Primeiramente, nota-se que os três filmes respondem a todos os solventes, com maior ou menor variação de resistência. A variação da resistência do filme (PDAC/RGO-UV)-10 é positiva para todos os solventes, sem variações muito grandes entre os valores das respostas. Já a variação da resistência do filme (AM/RGO-HZ)-10 pode ser positiva ou negativa, a depender do solvente. Por fim, a variação da resistência do filme (AM/RGO-UV)-10 é negativa para alguns dos solventes, exceto hexano, metanol, tolueno e etanol. Esses resultados permitem concluir que todos os filmes possuem sensibilidade, porém os filmes com AM apresentam sensibilidade diferenciada. Em particular, o filme (PDAC/RGO-UV)-10 é mais sensível aos vapores de DMF, etanol e metanol, enquanto o filme (AM/RGO-HZ)-10 é mais sensível aos vapores de metanol e acetona e, por fim, o filme (AM/RGO-UV)-10 é mais sensível ao DMF. Contudo, é importante reconhecer que a barra de erros entre as três medidas é significativa, independentemente do tipo de filme, devido às condições de medida que foram grosseiras.

Deve-se ressaltar que em sensores de gás há certa dificuldade de obter resultados reprodutíveis quando as medições não são realizadas em um sistema com controle de temperatura, pressão e volume de analito. Isso porque a resposta do sensor depende da adsorção dos analitos sobre a camada ativa (filme) que, por sua vez, depende muito das condições ambientais. Porém, as mudanças de resistência observadas com os filmes de GO foram significativas e mostram que estes são promissores para aplicação em sensores de gases. Em particular, o filme (AM/RGO-UV)-10 apresenta maior reprodutibilidade e confiabilidade, pois suas barras de erro são menores que as dos demais sensores.

O funcionamento dos dispositivos sensores de gases fabricados com filmes de materiais de sistema pi-conjugado, como o RGO, polímeros condutores, ftalocianinas, entre outros, baseia-se em medir as mudanças na mobilidade dos portadores de carga, condutividade e impedância que decorrem das interações com diversas espécies químicas.¹⁰ Dependendo da espécie e do tipo de interação (transferência de carga e polarização), pode-se alterar a resistividade, capacitância, condutância.⁴² A polaridade dos solventes, que pode ser avaliada pela constante dielétrica, influencia na detecção e adsorção das moléculas do analito na superfície do dispositivo. A Tabela 6 apresenta os valores das constantes dielétricas dos solventes testados. A constante dielétrica representa a capacidade de um material armazenar carga elétrica. Como observado, as espécies que apresentam maior constante dielétrica são os que ocasionaram maior variação na resistência dos filmes. Os mais polares são também dotados de grupos funcionais com

oxigênio, como o etanol. As hidroxilas no etanol o tornam uma espécie redutora, capaz de transferir elétrons a uma espécie de maior afinidade eletrônica, como é o caso do grafeno e seus derivados.

Esses resultados preliminares mostram que os filmes desenvolvidos e depositados sobre microeletrodos podem funcionar como sensores condutométricos, pois à exposição aos solventes causa mudança na condutância, dada por:

$$R = \frac{1}{G}$$

em que R é a resistência elétrica e G é a condutância elétrica.⁶⁵

Tabela 6. Constantes dielétricas dos diferentes solventes utilizados na detecção.

Solvente	Constante dielétrica (adimensional)
Hexano	1,88
Metanol	32,7
Tolueno	2,38
Diclorometano	8,93
Etanol	24,55
Acetona	20,7
Acetonitrila	37,5
Dimetilformamida	36,7

Apresenta-se, então, grande interesse para a produção de sensores de gás, pois há necessidade de controlar e monitorar gases combustíveis e explosivos, assim como o etanol, em atividades ambientais e industriais.⁶⁶ Além disso, a quantificação de etanol no hálito humano é realizada por autoridades policiais para monitorar o consumo de bebidas alcoólicas por motoristas. O monitoramento da concentração de etanol também é importante para o controle de processos de fermentação.⁶⁷

A amônia é uma espécie química presente em várias atividades humanas, como na produção de fertilizantes, manejo de animais, produção de polímeros, processamento de alimentos, entre outras. No entanto, a amônia também é um gás tóxico, que pode causar problemas de saúde de curto e longo prazo. A exposição de 1000 ppm num curto período de tempo pode ser fatal ao sistema respiratório e causar distúrbio pulmonar. Por este motivo, o desenvolvimento de sensores que detectem a presença deste gás tem tido um

aumento significativo. Além disso, afeta decisivamente a produção avícola, devido a sua inerente presença e por seu efeito nocivo em criadouros de frango.⁶⁸

Os filmes de AM/RGO e PDAC/RGO depositados sobre microeletrodos foram então testados como sensores de etanol e amônia e os resultados são apresentados nas próximas seções.

5.4.3 Resposta elétrica dos sensores a etanol.

O desempenho do filme (AM/RGO-UV)-10 como sensor de etanol foi avaliado por medidas de resistência elétrica em modos estático e dinâmico. Primeiramente, o filme foi exposto ao vapor de etanol e a resistência elétrica medida no LCR-Meter Instek por até 100 minutos, tempo suficiente para que o sinal elétrico não variasse mais. O arranjo experimental de medição está descrito na parte experimental, seção 4.6, página 23. A Fig. 25 apresenta as medidas de saturação do sensor (AM/RGO-UV)-10, frequência 1 kHz. É possível notar que a resistência aumenta de forma exponencial até 45 minutos aproximadamente, e após esse tempo os valores começam a estabilizar, o que indica saturação da resposta do filme.

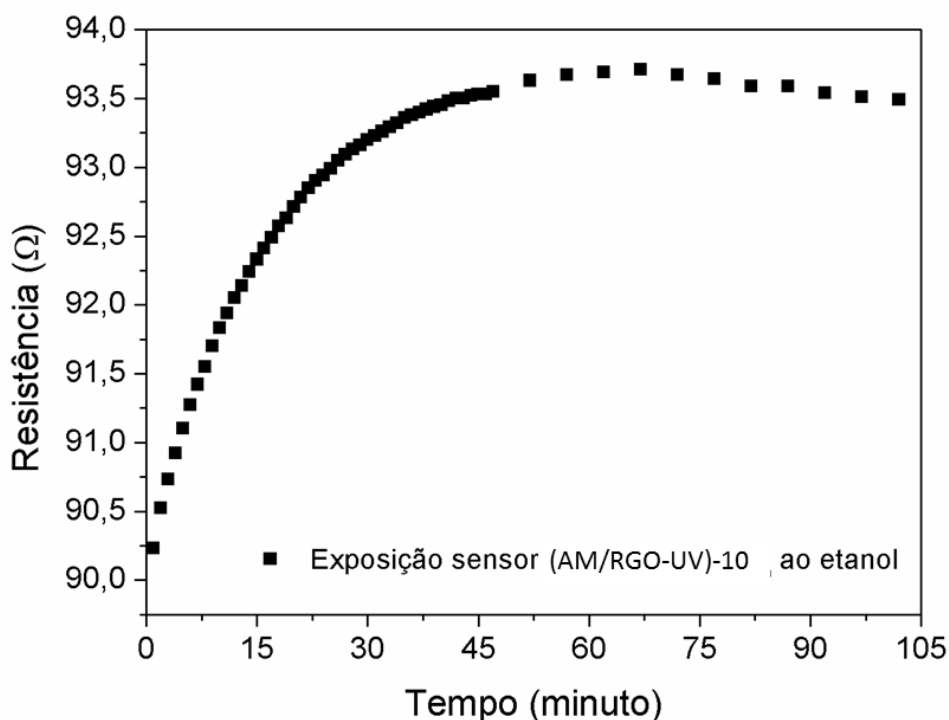


Figura 25. Variação da resistência AC em frequência de 1kHz do sensor (AM/RGO-UV)-10 com o tempo de exposição ao vapor de etanol.

Esses resultados mostram que a saturação não é imediata, porém, uma vez que ela ocorre, seus valores se mantêm bastante estáveis, mesmo sem controle rígido das condições de umidade ou medição precisa da quantidade de etanol adsorvido sobre o sensor.

Num segundo experimento, mediu-se em modos DC (multímetro) e AC (LCR-Meter) a variação de resistência do sensor exposto ao vapor de etanol e ar, intercaladamente. As alternâncias entre etanol e ar foram realizadas manualmente e foram estabelecidas com tempo de exposição muito menor que o tempo de saturação investigado anteriormente. Este experimento em modo dinâmico visa avaliar se a resposta do sensor é reversível, ou nesse caso, se a resistência do sensor retorna ao seu valor inicial depois de ser removido da exposição ao vapor do analito. Como poder ser observado na Fig. 26a, para a medição em modo DC, a resistência varia ciclicamente com a exposição alternada a etanol e ar. Contudo, há um salto de valores devido à mudança de dia de medição. Além disso, no dia 2, a variação de resistência foi diminuída drasticamente ao longo das medidas. A resposta da Fig. 26a não é muito estável, porém, ela depende das condições de medições, que não foram as mesmas das realizadas com o LCR-Meter Instek (feitas em banho termostático), pois foram medidas iniciais e exploratórias para avaliar o comportamento do filme.

Na Fig. 26b é possível observar o comportamento da resistência do sensor (AM/RGO-UV)-10 em função da exposição intercalada ao ar e ao etanol medida em LCR-Meter com a frequência fixa em 1 kHz. A primeira diferença com a Fig. 26a é que embora a resistência varie ciclicamente, ela acompanha uma variação de resistência de fundo e de comportamento assintótico, típico de saturação. A resistência de fundo tem um aumento expressivo nas primeiras medidas e quando atinge 20 medidas (10 ciclos), se estabiliza. Esses resultados nos permitem inferir que os valores de resistência entre os ciclos apesar de pequenos são de mesmo tamanho. Isto quer dizer que o sensor precisa de um número mínimo de ciclos de operação para alcançar estabilidade em suas medidas e que sua estabilidade depende da concentração em equilíbrio de etanol no vapor e no filme.

As medidas realizadas no LCR-Meter então apresentam maior estabilidade, e por se tratar de um equipamento mais robusto e completo, também são medidas com maior confiabilidade. Além disso, as medidas AC (em LCR-Meter) apresentam maior sensibilidade e seletividade em sensores de gás de polímeros condutores, pois evitam que

haja alterações irreversíveis em suas propriedades elétricas ao impedir o deslocamento de espécies química em seu interior.⁶⁹

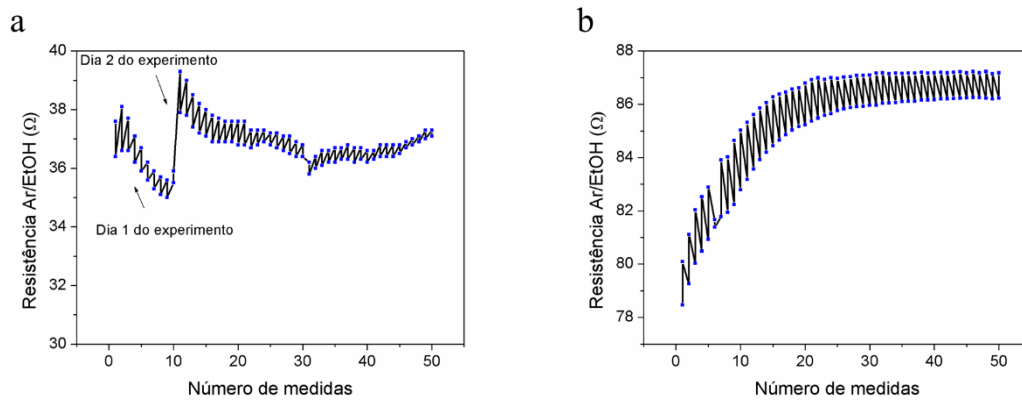


Figura 26. Resposta do sensor (AM/RGO-UV)-10 a ciclos etanol/ar, medida com a) multímetro digital (modo DC) e b) em impedâncímetro (LCR-Meter) com frequência fixa em 1 kHz.

Apesar das condições experimentais rudimentares empregadas para a avaliação da resposta dinâmica em nosso laboratório, foi possível concluir que os sensores de fato funcionam de forma reversível. Contudo, afim de obter resultados mais precisos, a resposta dinâmica dos sensores foi avaliada no sistema automatizado do GEM/EPUSP.

Os resultados apresentados na Fig. 27 se referem às medidas obtidas no sistema automatizado, com os três tipos de sensores. A concentração da solução de etanol foi de 0,3 mg/L (referente ao limite de detecção do teste de bafômetro para monitorar o consumo de bebidas alcoólicas por motoristas) e volume aproximado de 20 mL. Como pode ser observado, a reversibilidade dos sensores é muito boa. A resposta do sensor (AM/RGO-UV)-5 é a maior. A concentração de solução de etanol escolhida foi próxima ao valor obrigatório dos bafômetros, e é possível afirmar então que os sensores respondem bem para essa aplicação.

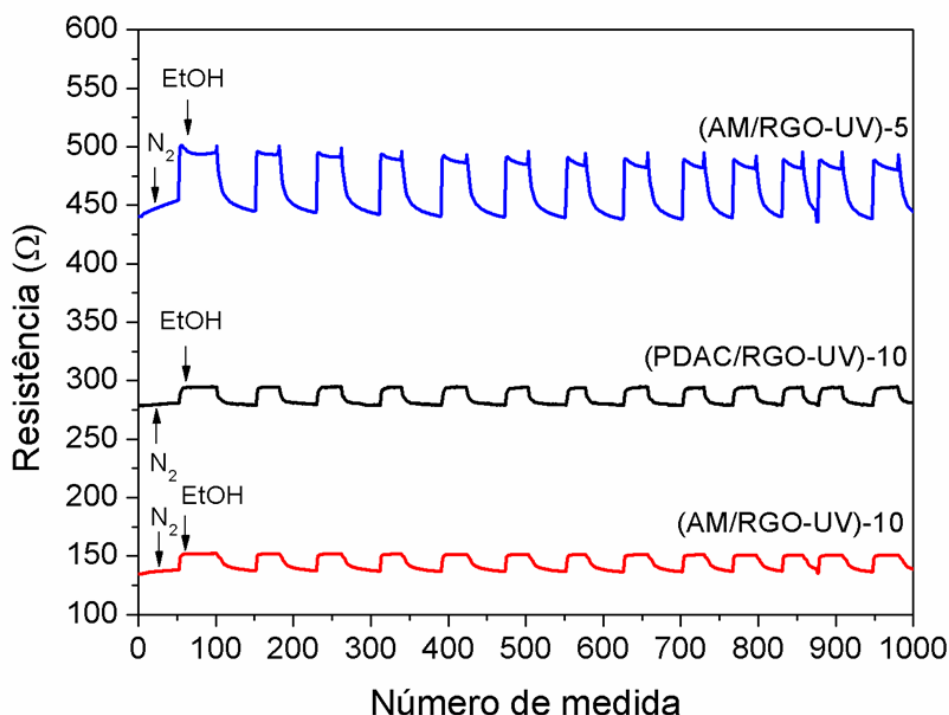


Figura 27. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de etanol/ N_2 para concentração fixa de etanol em 0,3 mgL⁻¹. Medidas registradas em 1 kHz.

5.4.4 Resposta à amônia.

A resposta dos sensores à amônia também foi avaliada, já que se trata de um analito de interesse ao agronegócio pela sua presença e efeito nocivo em criadouros de frango. As medidas com amônia foram obtidas apenas com o sistema automatizado do GEM/EPUSP.

Na Fig. 28 são apresentadas as respostas dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a diferentes concentrações de amônia. Na Fig 28a, a resposta dos sensores é comparada para vários ciclos de amônia/N₂, com concentração fixa de amônia. Nota-se que para todos os sensores, a resistência aumenta na presença de amônia, a resposta é bem reversível e o sensor (AM/RGO-UV)-5 é o que apresenta maior variação entre os valores de resistência na presença de N₂ e amônia. Na Figura 28b, verifica-se que a resistência aumenta à medida que a concentração de amônia aumenta (0 ppm de NH₃ foi medido na ausência de amônia, somente em vapor de água).

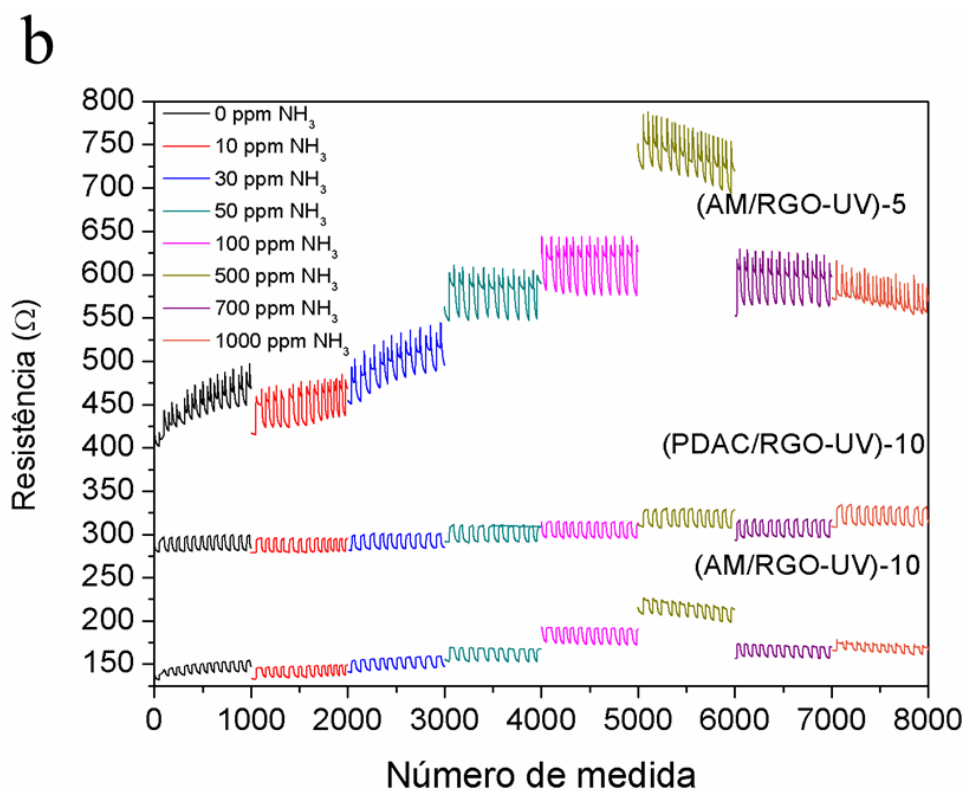
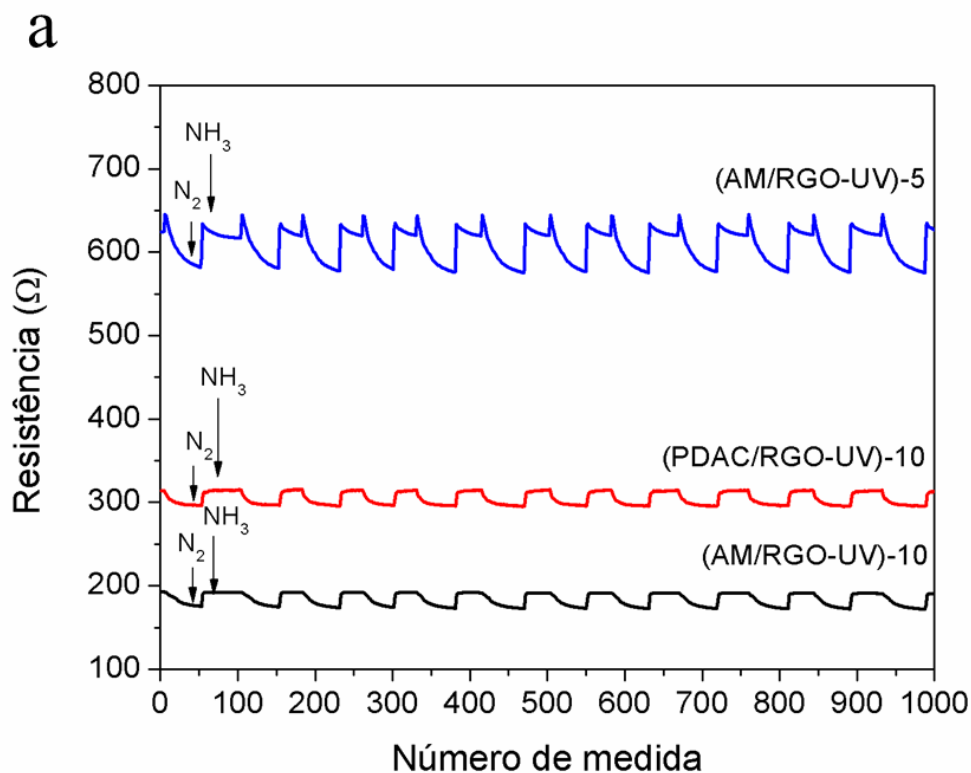


Figura 28. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de amônia/ N_2 para (a) concentração fixa de amônia em 100 ppm e (b) concentrações variadas de amônia, entre 10 e 1000 ppm. Medidas registradas em 1 kHz.

As medidas em AC apresentadas se encontram em 1 kHz, porém também foram avaliadas em 0,1 kHz a fim de comparação e não se observou muita diferença da medição em 1 kHz. As medidas em 1 kHz apresentaram menores variações e, portanto, foi a frequência selecionada. A comparação entre as medidas em ambas frequências está ilustrada na seção de anexos.

O RGO é um material semicondutor do tipo p e, portanto, os buracos são seus portadores de carga majoritários. Esse comportamento advém dos domínios grafíticos de carbonos sp^2 . Além disso, apresenta vacâncias e sítios altamente oxidados, com carbonos sp^3 . O mecanismo de detecção em fase gasosa com filmes de RGO baseia-se na adsorção das moléculas do analito a esses diferentes sítios seguida de transferência eletrônica entre a espécie adsorvida e a superfície do filme.⁷⁰⁻⁷² Quando espécies aceitadoras de elétrons, ou oxidantes, tais como SO_2 , entram em contato com a superfície do RGO, as vacâncias se tornam positivamente carregadas e a condutividade do semicondutor aumenta.⁴⁶

De forma contrária, quando um material do tipo p interage com espécies doadoras de elétrons, ocorre uma redução na densidade de portadores de carga (buracos) diminuindo a condutividade do material e aumentando a resistência do filme.⁶⁸ Tanto amônia quanto etanol podem ser classificados como agentes doadores de elétrons (ou redutores) e, por isso, espera-se que a resistência dos filmes de RGO aumente na presença deles. Os resultados obtidos aqui confirmam essa hipótese. De fato, pelas medidas tanto em modo estático como em modo dinâmico, verificamos que a resistência dos filmes de RGO, quer seja com AM ou PDAC, aumenta na presença de amônia e etanol.

Além disso, o AM é um polímero bastante hidrofílico, conseqüentemente retém mais água em sua estrutura após a fabricação do filme. Isto pode contribuir para um aumento de sensibilidade do sensor pois a adsorção de água altera a mobilidade eletrônica do filme e, conseqüentemente sua condutividade. A água também participa na redução do GO pois seus pares de elétron podem ser doados assim como os de grupos hidroxila do AM.

Na literatura é possível encontrar sensores com comportamento similar. É o caso do sensor de RGO quimicamente reduzido e produzido por automontagem em eletrodo de ouro e também de sensores baseados em polianilina (polímero do tipo p, assim como o RGO) em que a resistência em ambos casos aumenta na presença de gás NH_3 . O mesmo

ocorre com de sensores de nanotubos de carbono para detecção de etanol, cuja resistência aumenta no contato com o álcool.^{68,73,74}

Na tabela 7 são apresentadas as respostas $\Delta R/R_0$ (%) de sensores retiradas da literatura e as calculadas dos sensores (AM-RGO-UV) e (PDAC-RGO-UV) a partir dos dados obtidos da variação de resistência na presença de amônia e etanol no sistema automatizado com câmara de gases. É possível observar que o desempenho do sensor de polianilina é mais satisfatório que os de RGO na presença de amônia, porém os sensores de (AM-RGO-UV) apresentam bons resultados em relação ao etanol, visto que o sensor de ZnO/SnO₂ possui maior resposta mas opera em elevada temperatura, que representa uma desvantagem em relação aos sensores de RGO.

Tabela 7. Comparação do desempenho dos sensores (AM-RGO-UV) e (PDAC-RGO-UV) com sensores da literatura.

$\Delta R/R_0$ (%) (50 ppm NH ₃)				
Sensor de RGO modificado quimicamente ⁷³	Sensor de polianilina ⁶⁸	Sensor (AM-RGO-UV)-10	Sensor (PDAC-RGO-UV)-10	Sensor (AM-RGO-UV)-5
14,9	75	9,5	5,98	6,7
$\Delta R/R_0$ (%) (EtOH)				
Sensor de nanotubos de carbono com nanopartículas de ouro ⁷⁴	Sensor de ZnO / SnO ₂ (em 225°C) ⁶⁶	Sensor (AM-RGO-UV)-10	Sensor (PDAC-RGO-UV)-10	Sensor (AM-RGO-UV)-5
50 ppm	30 ppm		0,3 ppm	
1,2	34.8	9,675	5,261	10,199

Na tabela 8 são apresentados dados coletados das respostas dos sensores à água, etanol e amônia. É possível concluir que os sensores de RGO com AM são mais sensíveis às três substâncias que o sensor de RGO com PDAC, por mostrarem variação na resposta entre cada espécie. A resposta do sensor de RGO com PDAC é a menor e praticamente a mesma para as três substâncias.

Tabela 8. Comparação entre valores de ΔR a 1 kHz dos sensores em relação a diferentes espécies.

(AM/RGO-UV)-10			(PDAC/RGO-UV)-10			(AM/RGO-UV)-5		
H ₂ O	EtOH	NH ₃	H ₂ O	EtOH	NH ₃	H ₂ O	EtOH	NH ₃
	0,3 ppm	10 ppm		0,3 ppm	10 ppm		0,3 ppm	10 ppm
7,312	9,675	8,459	5,772	5,261	5,442	2,966	10,199	7,512

6. Conclusão

Os resultados permitem concluir que a deposição de filmes nanocompósitos de amido e óxido de grafeno (AM/GO) pode ser realizada pela técnica de automontagem LbL. Essa conclusão se baseia nos resultados de espectroscopia UV-Vis que mostraram que a massa de GO adsorvida aumenta com o número de ciclos de deposição. Observou-se também que como a massa de GO adsorvida aumenta linearmente com o número de ciclos de deposição (ou bicamadas), é possível concluir que as mesmas quantidades de material são depositadas a cada ciclo. Isto demonstra um alto controle da construção e, conseqüentemente, das propriedades do filme. Além disso, a técnica LbL se mostrou apropriada pois é de baixo custo, consome pouco volume de material, usa procedimentos experimentais simples e é rápida. Filmes com número variado de bicamadas podem ser preparados num curto espaço de tempo com essa técnica.

Para avaliar qual a interação regente entre AM e GO no filme, foram realizadas análises de FT-IR. A hipótese é de que a interação ocorre via ligação de hidrogênio, pois o AM não apresenta grupos ionizados na condição dos experimentos realizados. Além disso, os espectros de FTIR mostram o deslocamento de alguns grupos como C=O e C-O para frequências (números de onda) maiores, indicando interação entre AM e GO por ligação de hidrogênio.

O método de redução fotoquímica do filme foi capaz de reestabelecer parte da configuração eletrônica original do grafeno. Isso foi inicialmente confirmado nos espectros de absorção UV-vis do filme após o tratamento fotoquímico, nos quais houve o aumento e deslocamento para maiores energias do máximo de absorbância entre 230-300 nm, região em que se encontra a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, característica dos domínios de carbonos sp^2 . A redução fotoquímica foi posteriormente confirmada por espectroscopia Raman, pela qual verificou-se o aumento da razão de intensidade das bandas D e G, que representa um aumento no número de domínios de carbonos sp^2 , e por medidas elétricas, em que se verificou a diminuição da resistência do filme em até quatro ordens de grandeza após o tratamento. Ainda, pela análise de FTIR do filme reduzido, observou-se a diminuição significativa da intensidade das bandas referentes à vibração de grupos oxigenados. Também se percebeu o surgimento da banda em 1597 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=C, sugerindo o reestabelecimento de carbonos sp^2 . Por fim, observou-se uma banda em 1724 cm^{-1} , que é atribuída à carbonila de aldeído, sugerindo a oxidação do grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ do AM.

O estudo cinético mostrou que a redução fotoquímica de GO para RGO segue mecanismo de primeira ordem em ambos os filmes, PDAC/GO e AM/GO. Contudo, a taxa de reação foi maior no filme com AM. Conforme a análise FTIR e trabalhos encontrados na literatura, sugere-se que o AM é capaz de aumentar a densidade eletrônica (devido aos seus pares de elétrons de suas hidroxilas) próximo ao GO quando exposto à radiação UV, já que GO torna-se mais oxidante em relação ao AM. Conseqüentemente, a resistência elétrica do filme (AM/RGO-UV)-10 é muito menor que a do filme (PDAC/RGO-UV)-10 obtido pela mesma condição de redução. Por este motivo o amido é o material de destaque no compósito visto que seu papel é crucial para o aumento da velocidade de reação e conseqüentemente de suas propriedades eletrônicas que se tornam ainda mais sensíveis na presença de diferentes espécies no sensor.

Em relação à reação de fotorredução de filmes AM/GO com menos bicamadas, a cinética segue o mesmo padrão do filme (AM/GO)-10. Contudo, o ajuste dos dados experimentais com a equação de primeira ordem foi menos eficiente, possivelmente pela falta de homogeneidade e uniformidade na superfície dos filmes com poucas bicamadas.

De acordo com as micrografias de MEV, a superfície dos filmes com dez bicamadas é contínua e sem furos, sendo mais rugosa quando AM é empregado. Os filmes com menos bicamadas apresentam uma superfície mais irregular e espaços no substrato sem preenchimento de material, o que justifica a dispersão nos dados do estudo cinético.

A resistência elétrica DC dos filmes (AM/RGO-HZ)-10, (AM/RGO-UV)-10 e (PDAC/RGO-UV)-10 varia na presença do vapor de oito solventes diferentes. A variação percentual de resistência, $\Delta R = (R_f - R_i) / R_i \times 100\%$, do filme de (PDAC/RGO-UV)-10 foi positiva para todos os solventes. Já para os filmes (AM/RGO-HZ)-10 e (AM/RGO-UV)-10, observou-se respostas positivas e negativas, dependendo do tipo de solvente. Por isso, os filmes com AM mostram uma sensibilidade diferenciada para cada solvente, diferentemente do filme com PDAC. Contudo, a partir das barras de erro das medidas foi observado que a reprodutibilidade das respostas elétricas de cada filme não foi satisfatória, o que é atribuído à precariedade do arranjo experimental de medição usado inicialmente.

Posteriormente, com o uso do sistema controlado de medições disponibilizado pelo GEM/PSI-EPUSP, foi possível confirmar que os sensores respondem à presença de etanol e amônia com um aumento repetitivo e reprodutivo de suas resistências, tanto em

modo estático quanto em dinâmico. O mecanismo sugerido para o funcionamento dos sensores baseia-se na transferência de elétrons das moléculas de etanol e amônia para o filme de RGO, o que ocasiona um aumento da sua resistência elétrica. Esse mecanismo é mais efetivo nos sensores com AM muito provavelmente pela presença de água em sua estrutura, que além de auxiliar na redução do GO, também altera a mobilidade eletrônica do sensor aumentando sua sensibilidade.

Por fim, é possível afirmar que os sensores (AM/RGO-UV) são promissores para detecção de vapores de diferentes espécies, pois se mostraram sensíveis em relação a solventes orgânicos e especificamente à amônia e etanol. Podem ser inclusive utilizados em sistemas mais completos como nariz eletrônico, para maior seletividade na detecção de substâncias. A metodologia baseada em automontagem e redução fotoquímica é bastante viável para produção rápida de sensores com RGO sob baixo custo.

7. Perspectivas para trabalhos futuros

- Avaliar a reprodutibilidade do processo de fabricação dos sensores.
- Medir a resposta (de resistência e capacitância) dos sensores em diferentes frequências em contato com ar e diferentes vapores de solventes.
- Calcular a impedância e módulo de fase dos sensores.
- Testar o sensor (AM/RGO-UV)-10 para quantificação de analito e obtenção de curva analítica.
- Testar seletividade e interferentes.

8. Referências bibliográficas

- (1) Horta Gutiérrez, J. C.; Campos Rubio, J. C.; Eustáquio De Faria, P.; Davim, J. P. *Polímeros* **2014**, *24* (6), 711.
- (2) Callister, W.; Rethwisch, D. *Materials science and engineering: an introduction*; 2007; Vol. 94.
- (3) Martins, M. A.; Trindade, T. *Quim. Nova* **2012**, *35* (7), 1434.
- (4) Da Roz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr, O. N. *Nanoestruturas*; 2014; Vol. 1.
- (5) Peregrino, P. P.; Sales, M. J. A.; Da Silva, M. F. P.; Soler, M. A. G.; Da Silva, L. F. L.; Moreira, S. G. C.; Paterno, L. G. *Carbohydr. Polym.* **2014**.
- (6) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56* (8), 1178.
- (7) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. *Carbon N. Y.* **2013**, *53*, 38.
- (8) Borges, J.; Mano, J. F. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8883.
- (9) Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; De Oliveira, O. N. *Quim. Nova* **2001**, *24* (2), 228.
- (10) Paterno L.G.; Soler M.A.G. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **2013**, *65* (6), 709.
- (11) Gross, M. A.; Sales, M. J. A.; Soler, M. A. G.; Pereira-da-Silva, M.; Da Silva, M. F. P.; Paterno, L. G. *Rsc Adv.* **2014**, *4*, 17917.
- (12) Li, R.; Liu, C.; Ma, J. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84* (1), 631.
- (13) Ma, J.; Liu, C.; Li, R.; Wang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123* (5), 2933.
- (14) Xin Zhao; Qinghua Zhang; Yanping Hao; Yingzhi Li; Ying Fang; Dajun Chen. *Macromolecules* **2010**, *43* (22), 9411.
- (15) Antunes A., Dierendonck M., Vancoillie G., Remon J. P., Hoogenboom R., D. G. B.; 5. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9663.
- (16) Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F. *Semin. Agrar.* **2010**, *31* (1), 137.

- (17) Denardin, C. C.; Da Silva, L. P. *Ciência Rural* **2009**, 39 (3), 945.
- (18) Souza, R. C. R.; Andrade, C. T. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **2000**, 10 (1), 24.
- (19) Componentes estruturais do amido. Disponível em: http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm
Imagem sob domínio público. Acesso em: 8 de fevereiro de 2018.
- (20) Brandelero, R. P. H.; Brandelero, E. M.; De Almeida, F. M. *Ciência e Agrotecnologia* **2016**, 40 (5), 510.
- (21) Versino, F.; Lopez, O. V.; Garcia, M. A.; Zaritzky, N. E. *Starch/Staerke* **2016**, No. 68, 1.
- (22) Formas alotrópicas do grafeno. Disponível em: http://www.dsc.ufcg.edu.br/~pet/jornal/outubro2013/materias/inovacoes_tecnologicas.html. Imagem sob domínio público. Acesso em: 28 de abril de 2017.
- (23) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228.
- (24) Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. *Quim. Nova* **2013**, 36 (10), 1533.
- (25) Park, S.; Ruoff, R. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (4), 217.
- (26) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (23), 4477.
- (27) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287 (1–2), 53.
- (28) Feng, Y.; Feng, N.; Du, G. *RCS Adv.* **2013**, 3 (44), 21466.
- (29) Thakur, S.; Karak, N. *Carbon N. Y.* **2015**, 94 (June), 224.
- (30) Pallotti, D. K.; Gesuele, F.; Palomba, M.; Longo, A.; Carotenuto, G.; Maddalena, P.; Lettieri, S. *J. Lumin.* **2017**, 188 (April), 129.
- (31) Pallotti, D. K.; Gesuele, F.; Palomba, M.; Longo, A.; Carotenuto, G.; Maddalena, P.; Lettieri, S. *J. Lumin.* **2017**, 188, 129.
- (32) Plotnikov, V. G.; Smirnov, V. A.; Alfimov, M. V.; Shul'ga, Y. M. *High Energy Chem.* **2011**, 45 (5), 411.
- (33) Mangadlao, J. D.; Cao, P.; Choi, D.; Advincula, R. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

- 2017**, 9 (29), 24887.
- (34) Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14828–14867.
- (35) Decher, G. *Science (80-.)*. **1997**, *277* (5330), 1232.
- (36) Erel-Unal, I.; Sukhishvili, S. A. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3962.
- (37) Konkana, B.; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (7), 867.
- (38) Carosio, F.; Fontaine, G.; Alongi, J.; Bourbigot, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (22), 12158.
- (39) Johansson, E.; Wågberg, L. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *394*, 14.
- (40) Da Silva, M. F. P.; De Oliveira, D. R.; Cavallari, M. R.; Tadeu Dirani, E. A.; Triboni, E. R.; Paterno, L. G.; Fonseca, F. J.; Ando, R. A.; Da Silva Baptista, M.; Landers, R.; Politi, M. J.; Isolani, P. C.; Bernardo Lenz E Silva, G. F. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *165*, 125.
- (41) Lee, T.; Min, S. H.; Gu, M.; Jung, Y. K.; Lee, W.; Lee, J. U.; Seong, D. G.; Kim, B. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (11), 3785.
- (42) Robinson, J. T.; Perkins, F. K.; Snow, E. S.; Wei, Z.; Sheehan, P. E. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3137.
- (43) Fowler, J. D.; Allen, M. J.; Tung, V. C.; Yang, Y.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 301.
- (44) Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (9), 6509.
- (45) Xu, J.; Wang, Y.; Hu, S. *Microchim. Acta* **2017**, *184* (1).
- (46) Kumar, R.; Avasthi, D. K.; Kaur, A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *242*, 461.
- (47) Yang, S.; Jiang, C.; Wei, S. *Appl. Phys. Rev.* **2017**, *4* (21304).
- (48) Jodar, L. V.; Santos, F. A.; Zucolotto, V.; Janegitz, B. C. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *1*.

- (49) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
- (50) Lee, D. W.; Hong, T.-K.; Kang, D.; Lee, J.; Heo, M.; Kim, J. Y.; Kim, B.-S.; Shin, H. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3438.
- (51) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H. A.; Chen, I. S.; Chen, C. W.; Chhowalla, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (4), 505.
- (52) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, No. 115, 19761.
- (53) Thakur, A.; Kumar, S.; Pathania, P.; Pathak, D.; Rangra, V. S. *Surf. Rev. ans Lett.* **2017**, *24* (7), 1.
- (54) Sudesh; Kumar, N.; Das, S.; Bernhard, C.; Varma, G. D. *Supercond. Sci. Technol.* **2013**, *26* (9), 95008.
- (55) Han, J.; Shen, Y.; Feng, W. *Nanoscale* **2016**, *8* (29), 14139.
- (56) Han, Z.; Zhan, K.; Wang, X.; Zheng, G.; Yang, J. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2* (10), 1.
- (57) Abulizi, A.; Okitsu, K.; Zhu, J. J. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (3), 1174.
- (58) Disponível em: <http://www.real-statistics.com/regression/exponential-regression-models/exponential-regression/>. Acesso em 23 de janeiro de 2018.
- (59) Disponível em: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Curve-Fitting-Function>. Acesso em 23 de janeiro de 2018.
- (60) Disponível em: https://www.medcalc.org/manual/logistic_regression.php. Acesso em 24 de janeiro de 2018.
- (61) Hou, W. C.; Chowdhury, I.; Goodwin, D. G.; Henderson, W. M.; Fairbrother, D. H.; Bouchard, D.; Zepp, R. G. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (6), 3435.
- (62) Matsumoto, Y.; Koinuma, M.; Kim, S. Y.; Watanabe, Y.; Taniguchi, T.; Hatakeyama, K.; Tateishi, H.; Ida, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (12), 3461.
- (63) Guardia, L.; Villar-Rodil, S.; Paredes, J. I.; Rozada, R.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (3), 1014.

- (64) Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88 (16), 1.
- (65) Disponível em: <http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/ideias-dicas-e-informacoes-uteis/177-ideias-praticas/12292-tabela-de-conversao-resistencia-para-condutancia-ip1316>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2018.
- (66) Liu, J.; Wang, T.; Wang, B.; Sun, P.; Yang, Q.; Liang, X.; Song, H.; Lu, G. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, 245, 551.
- (67) Suhandi, E.; Witra; Hasanah, L.; Syarif, D. G. *Am. Inst. Phys.* **2017**, 1848, 1.
- (68) Sotirov S., Bodurov, M. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, 794.
- (69) Musio, F.; Ferrara, M. C. *Sensors Actuators B* **1997**, 41, 97.
- (70) Lipatov, A.; Varezchnikov, A.; Wilson, P.; Sysoev, V.; Kolmakov, A.; Sinitskii, A. *Nanoscale* **2013**, No. 5, 5426.
- (71) Ghosh, R.; Midya, A.; Santra, S.; Ray, S. K.; Guha, P. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (15), 7599.
- (72) Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (40), 4467.
- (73) Wang, Y.; Zhang, L.; Hu, N.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zhou, Z.; Liu, Y.; Shen, S.; Peng, C. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9 (1), 1.
- (74) Young, S. J.; Lin, Z. D.; Hsiao, C. H.; Huang, C. S. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7 (11), 11634.

Anexos

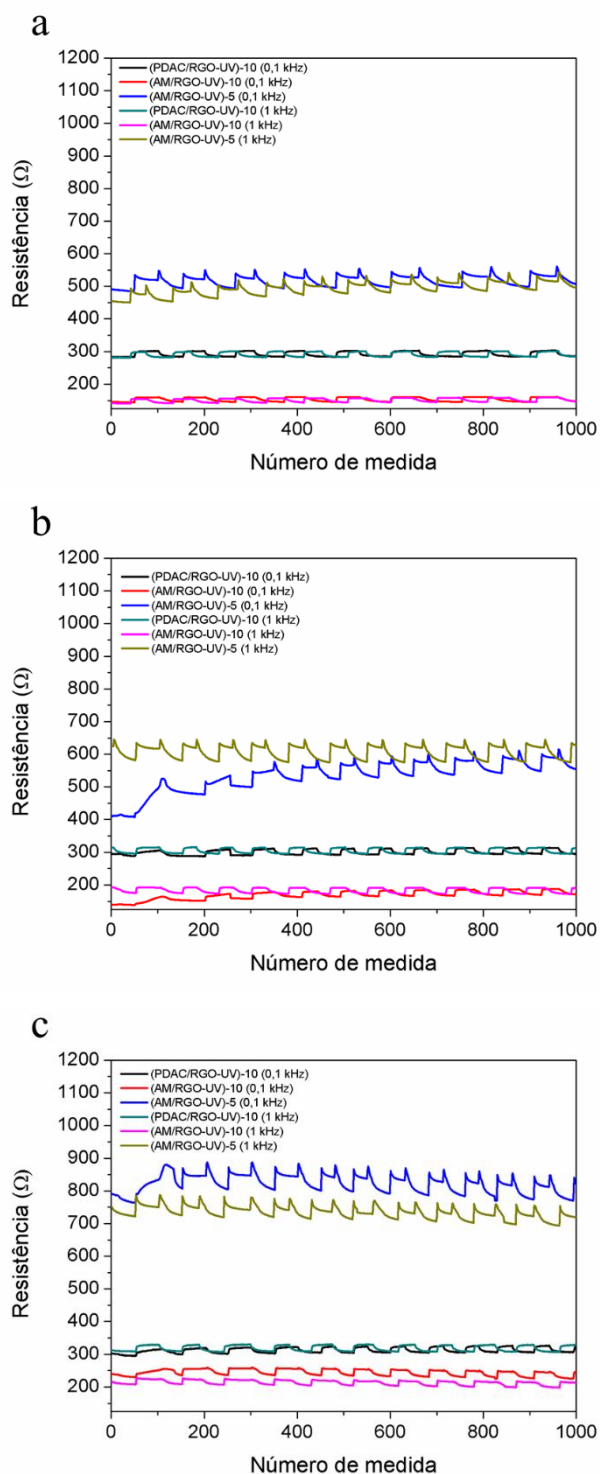


Figura 29. Resposta dos sensores (AM/RGO-UV)-10, (AM/RGO-UV)-5 e (PDAC/RGO-UV)-10 a ciclos de amônia/N₂ para a) concentração fixa de amônia em 30 ppm, b) concentração fixa de amônia em 100 ppm e c) concentração fixa de amônia em 500 ppm. Medidas registradas em 0,1 e 1 kHz.