



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



**PPGMQ - MG**

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

**SENSORES DE EFEITO DE CAMPO CONTENDO  
NANOFILMES DE GRAFENO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> APLICADOS EM  
MONITORAMENTO AMBIENTAL**

Autor: Paulo Vitor de Moraes

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

Uberaba  
2016

Paulo Vitor de Morais

SENSORES DE EFEITO DE CAMPO CONTENDO  
NANOFILMES DE GRAFENO/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  APLICADOS EM  
MONITORAMENTO AMBIENTAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade do Triângulo Mineiro, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

Coorientador: Prof. Dr. Michael Josef Schöning

Uberaba  
2016

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

M826s Morais, Paulo Vitor de  
Sensores de efeito de campo contendo nanofilmes de grafeno/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aplicados em monitoramento ambiental / Paulo Vitor de Morais. -- 2016.  
84 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016  
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior  
Coorientador: Prof. Dr. Michael Josef Schöning

1. Sensores EIS. 2. Filmes nanoestruturados. 3. Óxido de Grafeno. 4. Nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 5. Detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
I. Siqueira Junior, José Roberto. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

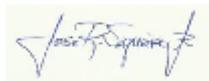
PAULO VITOR DE MORAIS

Sensores De Efeito De Campo Contendo Nanofilmes De Grafeno/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Aplicados  
Em Monitoramento Ambiental

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química dos Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Uberaba, 04 de Agosto de 2016.

Banca examinadora:



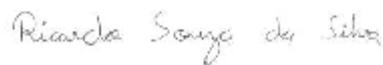
Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Antônio Riul Junior

Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Pedro e Helena, e aos meus irmãos, Pedro Otávio e Rafael.

## **Agradecimentos**

Essa dissertação de mestrado não seria concluída para a sua defesa se eu não tivesse o suporte e apoio de muitas pessoas que me ajudaram nesse período de trabalho. Gostaria de deixar aqui o registro do meu muito obrigado a essas pessoas.

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Pedro e Helena, pelo apoio e incentivo nas minhas decisões pessoais e profissionais. São responsáveis por eu estar conseguindo avançar cada etapa da minha vida. Esse trabalho não seria possível sem eles ao meu lado. Obrigado!

Aos meus irmãos, Pedro Otávio e Rafael e suas famílias, pela amizade, companheirismo, irmandade e pelo apoio incondicional nos meus estudos. Obrigado!

À minha namorada, Ana Letícia, pela paciência nos meus momentos de estresse, pelo apoio em minhas decisões pessoais e profissionais, por partilhar seu tempo comigo e por reservar um tempo para me escutar quando eu necessito falar. Enfim, obrigado!

Ao meu amigo e orientador José Roberto Siqueira Junior, pelos seus ensinamentos profissionais e também pela amizade que construímos. Pelo respeito, dedicação e conselhos, ao longo da minha graduação e mestrado. Pela humildade de compartilhar seu conhecimento e experiências, buscando o meu aprimoramento pessoal e profissional. Obrigado!

Agradeço à minha amiga Rayla, pela nossa amizade, de trabalho e pessoal, que já existe há 5 anos. Já passamos por estresse, por alegrias, tudo faz parte. Obrigado pela paciência comigo e pelos conselhos. Obrigado!

Aos meus amigos de laboratório, da graduação e do mestrado. Obrigado pela amizade! Aos meus amigos de Uberaba, especialmente aos amigos da República Hellboy, Chen, Gabriel K., Paulo, Rubem, Weverton, Guilherme, Bruno, Gabriel, Willian, que são a minha segunda família. Obrigado!

Agradeço ao Prof. Marcelo O. Orlandi do LME-IQ-UNESP pelas análises de TEM e MEV fornecidas ao trabalho. Obrigado!

Agradeço o Prof. Noelio O. Dantas e Prof<sup>a</sup> Anielle C. A. Silva pelas nanopartículas de ferrita de cobalto fornecidas, utilizadas na realização desse trabalho. Obrigado!

Agradeço à Rede Mineira de Química por possibilitar meu ingresso na Pós-Graduação em Química e incentivar as pesquisas para realização deste trabalho.

Agradeço à FAPEMIG (APQ-01358-13) e CNPq (477668/2013-5) pelo auxílio financeiro para subsidiar à pesquisa desenvolvida neste projeto de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela oportunidade e pelo suporte dado nesse período de trabalho. Também aos professores da pós-graduação, que foram muito importantes no meu crescimento e aprendizado. À secretária Mayla, que esteve sempre à disposição para quando precisei. Obrigado!

Por fim, agradeço à Universidade Federal do Triângulo Mineiro pela estrutura física fornecida para a realização desse trabalho, e aos profissionais servidores dessa universidade.

## RESUMO

A síntese de novos materiais e a formação de novas estruturas com características e propriedades específicas são vantajosas no desenvolvimento de sensores aplicados na detecção de substâncias para controle e monitoramento ambiental. Esse trabalho teve como objetivo a manipulação de óxido de grafeno (GO), poli(aminoamina) hidrocloreada (PAH) e nanopartículas de ferrita de cobalto (NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) utilizando a técnica de automontagem. Os filmes foram fabricados sobre dispositivos *Field-Effect-Devices* (FED) do tipo *Electrolyte-Insulator-Semiconductor* (EIS) de estrutura p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e utilizados na detecção de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e íons de metais pesados de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. As soluções de NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM). Na preparação dos filmes foram utilizadas três diferentes concentrações de GO: 0,1 mg/mL, 0,5 mg/mL e 1,0 mg/mL. Os filmes com arquitetura PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO foram caracterizados por técnicas eletroquímicas de capacitância/voltagem (C/V) e capacitância constante (ConCap) para estudo de formação das camadas dos filmes e para detecção de pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Verificamos que a quantidade ideal de bicamadas a ser depositada sobre os chips foi entre 6 e 10 bicamadas. Detecções de pH mostraram que os filmes preparados com GO em 0,5 mg/mL foram mais sensíveis que os demais preparados com as concentrações em 0,1 mg/mL e 1 mg/mL. Filmes sem a presença das NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não apresentaram sinais de resposta ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstrando que a detecção dessa substância está diretamente associada à ferrita. Dentre todos os filmes analisados, o sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> exibiu as melhores propriedades com sinais de resposta estáveis e maiores sensibilidades para as detecções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e dos íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Esses resultados mostram a importância de estudar sistemas de filmes otimizados com arquiteturas adequadas para obter nanoestruturas que possam ser empregadas como unidades de sensor com propriedades melhoradas para a detecção de substâncias de interesse para monitoramento ambiental.

**Palavras-chave:** Sensores *EIS*; Filmes nanoestruturados; Óxido de Grafeno; Nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

The synthesis of new materials and the formation of novel structures with specific features and properties are advantageous in the development of sensors applied to detect substances for the control and environmental monitoring. This study was aimed to nanostructure graphene oxide (GO), poly(aminoamine) hydrochloride (PAH) and cobalt ferrite nanoparticles (NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), by using the layer-by-layer (LbL) technique. The films were fabricated onto Field-Effect-Devices (FED) type Electrolyte-Insulator-Semiconductor (EIS) with p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure and used to detect hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), and heavy metals of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. The NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and GO solutions were characterized by transmission electron microscopy (TEM), and the films were characterized by scanning electron microscopy with field emission (FEG-SEM). For the preparation of the films we used three different GO concentrations: 0.1 mg/mL, 0.5 mg/mL and 1.0 mg/mL. The films were characterized by electrochemical techniques of capacitance/voltage (C/V) and constant capacitance (ConCap) to investigate an optimal number of bilayers and for detecting pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ions. The results showed that the optimum number of bilayers to be deposited onto the chips were between 6 and 10 bilayers. pH detections showed that the films prepared with GO at 0.5 mg/mL were more sensitive than others prepared with concentrations at 0.1 mg/mL and 1 mg/mL. Films without the presence of NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> revealed no response signals toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstrating that the detection of such substance is directly associated with the ferrites. For all films, the sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> exhibited the best properties with stable response signal and higher sensitivity for the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ions. These results show the importance of studying optimized films with suitable architectures that lead to nanostructures that may be used as sensing units with enhanced properties for the detection of substances of interest for environmental monitoring.

**Keywords:** EIS sensors; Nanostructured films, Graphene oxide, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organograma representando a justificativa desse trabalho.....	14
Figura 2 – Procedimento esquemático de fabricação de um filme automontado.....	17
Figura 3 – Estrutura cristalina da ferrita de cobalto.....	19
Figura 4 – Esquema do processo de produção do óxido de grafeno.....	20
Figura 5 – Esquema de uma estrutura MIS.....	24
Figura 6 – Curva de teórica C/V de uma estrutura MIS tipo p.....	25
Figura 7 – Distribuição de carga e diagrama de banda de energia da estrutura MIS nos modos (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão, respectivamente. M: metal, I: isolante, S: semiconductor, $Q_M$ : carga sobre a porta metálica, $Q_B$ : carga dos buracos acumulados, $Q_d$ : carga na região de depleção, $Q_e$ : carga de elétrons na região de inversão, $W_d$ : largura da região de depleção e $W_m$ : largura máxima da região de depleção. Os símbolos (+) na interface semiconductor-isolante representam os buracos acumulados, enquanto os (-) representam os elétrons.....	27
Figura 8 – Representação esquemática do sistema de medida do sensor capacitivo EIS.....	28
Figura 9 – Curvas de caracterização (a) C/V e (b) ConCap de um sensor EIS (tipo p) medidas em diferentes pH e a (c) curva de calibração que define a sensibilidade ao pH deste sensor.....	29
Figura 10 – Representação ilustrativa do modelo de <i>site-binding</i> na interface isolante eletrólito, em que os grupos MOH permanecem neutros ou tornam-se positivos ( $MOH^+$ ) ou negativos ( $MOH_2^+$ ) de acordo com o pH do eletrólito. $pH_{pzc}$ : pH no ponto de carga nula.....	30
Figura 11 – Foto do potenciostato/galvanostato $\mu$ AUTOLAB III.....	36
Figura 12 – Foto da microbalança de cristal de quartzo QCM200 SRS.....	37
Figura 13 – (a) Foto do arranjo experimental utilizado para as caracterizações eletroquímicas e os experimentos de detecção de pH e peróxido de hidrogênio. (b) foto mostrando o reservatório dentro da célula eletroquímica. (c) Contato ôhmico do dispositivo EIS. (d) Face de $Ta_2O_5$ do dispositivo EIS dentro da célula eletroquímica.....	38

Figura 14 – (a) Imagem de TEM ilustrando o GO presente no material analisado. (b) Imagem de alta resolução da figura (a). (c) Imagem ampliada da região em destaque da figura (b).....	40
Figura 15 – Padrão de difração de elétrons do GO da figura 16a.....	41
Figura 16 – (a) Imagem de TEM ilustrando as NPs presentes no material analisado. (b) Imagem de alta resolução da figura (a).....	42
Figura 17 – Padrão de difração de elétrons das NPs da figura 18a.....	43
Figura 18 – (a) Imagem de FEG-SEM de elétrons secundários do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> . (b) Imagem de FEG-SEM de elétrons retroespalhados do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> . (c) Imagem em alta resolução do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	44
Figura 19 – (a) Imagem de FEG-SEM do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> . (b) Imagens FEG-SEM de elétrons retroespalhados do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> . (c) Imagem em alta resolução do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>106bi/0,5)</sub> mostrando as NPs-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> envoltos por GO. (d) Imagem de alta resolução mostrando GO no filme.....	45
Figura 20 – (a) Curva C/V no estudo de formação de camadas e (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (41n F) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(0,5)</sub> .....	47
Figura 21 – Curva do potencial em função do número de camadas fabricadas do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(0,5)</sub> .....	48
Figura 22 – Curva da variação de massa em função do número de camadas fabricadas do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(0,5)</sub> .....	49
Figura 23 – (a) Curva C/V na detecção de pH e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (34 nF) para o filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	50
Figura 24 – Curva (a) ConCap para a detecção de pH do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> e (b) sua curva de calibração.....	51
Figura 25 – Curva (a) ConCap para a detecção de pH do sensor EIS e (b) sua curva de calibração.....	51
Figura 26 – Representação esquemática do princípio de operação do sensor EIS modificado com o filme EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53

Figura 27 – (a) Curva C/V na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (31 nF) do filme EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	54
Figura 28 – (a) Curva de calibração na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	55
Figura 29 – (a) Curva C/V na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (31 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> .....	56
Figura 30 – Curva de calibração na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> da arquitetura EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> .....	57
Figura 31 – Gráfico de potencial em função da concentração na detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> do sensor EIS sem modificação.....	58
Figura 32 – Representação esquemática do princípio de operação do sensor EIS modificado com o filme EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(0,5)</sub> .....	59
Figura 33 – (a) Curva C/V na detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) ampliação na região de depleção (42 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	60
Figura 34 – (a) Curva C/V na detecção de Cu <sup>2+</sup> e (b) ampliação na região de depleção (42 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> .....	61
Figura 35 – (a) Curva analítica para detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> para detecção de Cd <sup>2+</sup> .....	62
Figura 36 – (a) Curva analítica para detecção de Cu <sup>2+</sup> e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub> para detecção de Cu <sup>2+</sup> .....	62
Figura 37 – (a) Curva C/V na detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) ampliação na região de depleção (35 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> .....	63
Figura 38 – (a) Curva C/V na detecção de Cu <sup>2+</sup> e (b) ampliação na região de depleção (36 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> .....	64
Figura 39 – (a) Curva analítica para detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> para detecção de Cd <sup>2+</sup> .....	65
Figura 40 – (a) Curva analítica para detecção de Cu <sup>2+</sup> e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> para detecção de Cu <sup>2+</sup> .....	65

Figura 41 – (a) Curva C/V na detecção de Cd <sup>2+</sup> , (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (38 nF) do filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PSS <sub>(6bi)</sub> e o (c) curva analítica para detecção de Cd <sup>2+</sup> .....	67
Figura 42 – (a) Curva C/V na detecção de Cd <sup>2+</sup> , (b) ampliação na região de depleção (38 nF) do filme PAH/GO <sub>(6bi/0,5)</sub> e (c) curva analítica para detecção de Cd <sup>2+</sup> .....	68
Figura 43 – (a) Curva C/V na detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) ampliação na região de depleção (40 nF) do sensor EIS sem filme .....	69
Figura 44 – (a) Curva analítica para detecção de Cd <sup>2+</sup> e (b) curva de calibração do sensor EIS sem filme para detecção de Cd <sup>2+</sup> .....	70
Figura 45 – Curva analítica para detecção de Cu <sup>2+</sup> do sensor EIS sem filme .....	71
Figura 46 – Curva de adsorção de íons de (a) Cd <sup>2+</sup> de (b) Cu <sup>2+</sup> no filme PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub> .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Filmes automontados fabricados.....	35
Tabela 2: Filmes fabricados e seus valores de ponto de trabalho, sensibilidade, $R^2$ e histerese.....	52
Tabela 3 – Dados da detecção de $Cd^{2+}$ dos sensores EIS-PAH- $CoFe_2O_4/GO_{(6bi/0,5)}$ , EIS-PAH- $CoFe_2O_4/GO_{(10bi/0,5)}$ e EIS sem filme.....	72
Tabela 4 – Dados da detecção de $Cu^{2+}$ dos sensores EIS-PAH- $CoFe_2O_4/GO_{(6bi/0,5)}$ e EIS-PAH- $CoFe_2O_4/GO_{(10bi/0,5)}$ .....	72

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

<b>C/V</b>	Capacitância/Voltagem
<b>CE</b>	Contra eletrodo
<b>ConCap</b>	Capacitância Constante
<b>EIS</b>	<i>Electrolyte-Insulator-Semiconductor</i>
<b>FED</b>	<i>Field-Effect-Device</i>
<b>FEG-SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
<b>GO</b>	<i>Graphene oxide</i> (Óxido de grafeno)
<b>IGFET</b>	<i>Insulated-Gate Field-Effect Transistor</i>
<b>ISFET</b>	<i>Ion-Sensitive Field-Effect Transistor</i>
<b>LAPS</b>	<i>Light-Addressable Potentiometric Sensor</i>
<b>LbL</b>	<i>Layer-by-Layer</i>
<b>MFM</b>	Microscopia de Força Magnética
<b>MIS</b>	<i>Metal-Insulator-Semiconductor Capacitor</i>
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>PAH</b>	Polialilamina hidrociorada
<b>RE</b>	Eletrodo de referência
<b>SAD</b>	<i>Selected Area Diffraction</i>
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>WE</b>	Eletrodo de trabalho

## SÚMARIO

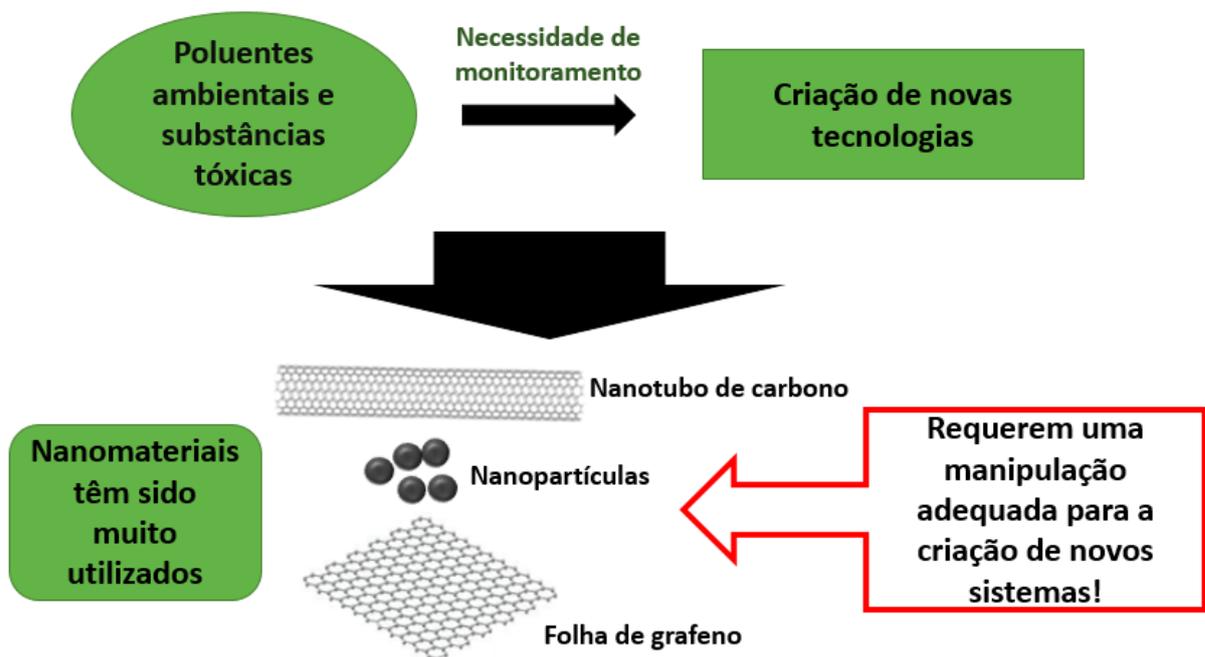
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2. TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LAYER-BY-LAYER)</b> .....	16
<b>3. NANOMATERIAIS</b> .....	17
3.1. FERRITA DE COBALTO.....	18
3.2. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO .....	19
3.3. ÓXIDO DE GRAFENO .....	20
<b>4. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO</b> .....	21
<b>5. DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO (FED)</b> .....	23
5.1. CAPACITOR MIS.....	23
5.2. DISPOSITIVO <i>EIS</i> .....	27
<b>6. OBJETIVOS</b> .....	32
<b>7. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	33
7.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E SOLUÇÕES UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	33
7.2. FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	34
7.3. MATERIAIS E SOLUÇÕES PARA O EXPERIMENTO DE DETECÇÃO DE pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Cd <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> .....	35
7.4. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS E DA MORFOLOGIA DOS FILMES .....	36
7.5. MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DAS CAMADAS DO FILMES ATRAVÉS DA TÉCNICA C/V E DA MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO 36	
7.6. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES .....	37
<b>8. RESULTADOS</b> .....	40
8.1. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE GO E NPS-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
8.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES AUTOMONTADOS ..	43
8.3. ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS CAMADAS DOS FILMES .....	45
8.4. DETECÇÃO DE pH.....	50
8.5. DETECÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
8.6. DETECÇÃO DE ÍONS Cd <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> .....	58
8.7. ADSORÇÃO DE IONS Cd <sup>2+</sup> E Cu <sup>2+</sup> .....	72
<b>9. CONCLUSÕES</b> .....	74

<b>10. CONTINUAÇÃO DO TRABALHO .....</b>	<b>75</b>
<b>11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>
<b>12. APÊNDICE .....</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O monitoramento de poluentes ambientais e substâncias tóxicas sempre foi relevante na área científica, impulsionando a criação de novas tecnologias. O uso de nanomateriais para detectar esses poluentes e amenizar seus efeitos tem sido muito investigado, devido a possibilidade de se obter sistemas específicos para detecção e remoção dessas substâncias (1-4). Nesse contexto, a síntese de novos materiais e a sua manipulação adequada podem levar a formação de novas estruturas com características e propriedades específicas vantajosas no desenvolvimento de sensores aplicados ao monitoramento ambiental para detecção de metais pesados (5-9). Conforme representado na Figura 1.

Figura 1 – Organograma representando a justificativa desse trabalho.



Fonte: O autor, 2016.

Para a manipulação de materiais em nanoescala a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-by-layer*) mostra-se muito eficaz. DECHER e LVOV foram pioneiros no uso dessa técnica (10-12). Esta técnica permite a manipulação de materiais na forma de filmes em nanoescala, com controle da arquitetura e da espessura dos filmes em nível molecular (5,6).

Vários materiais podem ser empregados utilizando a técnica LbL para a obtenção de filmes em nanoescala. Destacamos as NPs de óxidos metálicos, além do óxido de grafeno (GO) e polímeros (13). Esses materiais possuem inúmeras aplicações em função das suas propriedades físico-químicas, como, por exemplo, catálise, sensores e biossensores, entre outras (13).

A ferrita de cobalto é constantemente estudada devido a suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas (14). Esse material pode ser reduzido na forma de NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e apresentar propriedades como, tamanho, cristalinidade, morfologia e a uniformidade granulométrica, que podem alterar o comportamento físico e químico das partículas, dependendo do método de síntese utilizado (14). As NPs de ferrita de cobalto são catalíticas para alguns materiais e têm sido investigadas na área de catálise e sensores. Destaca-se que as NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são catalíticas ao peróxido de hidrogênio e aos metais pesados. O monitoramento dessa substância é importante pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é muito utilizado para esterilização de embalagens alimentícias e para oxidação de substâncias, já que é um ótimo agente oxidante. Já os metais pesados são poluentes muito encontrados em água, e a sua ingestão não é benéfica à saúde humana (15).

O grafeno é outro tipo de material que também tem sido empregado com destaque nas áreas de catálise e sensores. O grafeno consiste em um material com arranjo hexagonal regular de átomos de carbono dispostos em 2D. A estrutura do óxido de grafeno (GO) é similar à do grafeno, cuja diferença é a presença de grupos funcionais carboxílicos, hidroxilas ou álcoois, ligados a sua estrutura hexagonal. Em particular, o GO tem sido aplicado em sensores eletroquímicos na detecção de materiais poluentes, tais como Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Hg<sup>2+</sup> (2,16).

Dentre vários sistemas eletroquímicos de detecção, o dispositivo de efeito de campo (FED, do inglês *field-effect device*) é uma classe de sensor eletroquímico que possui propriedades vantajosas que o colocam em destaque para aplicação em sistemas de sensoriamento ambiental. O sensor capacitivo *electrolyte-insulator-semiconductor* (EIS) é um exemplo de sensor baseado na plataforma FED (5,9,17,18). Para que ocorra a geração de sinal no FED devemos considerar alguns mecanismos importantes para o desenvolvimento de um novo sistema de sensoriamento, tais como: mudança na concentração iônica ou do pH; mudança na concentração iônica devida a uma reação enzimática; adsorção de moléculas carregadas. Nesse contexto,

a incorporação de nanomateriais sobre os dispositivos FED tem sido atraente na obtenção de sensores com propriedades específicas e melhoradas (5,9,17,18).

Neste trabalho estudamos como incorporar NPs de ferrita de cobalto combinadas com óxido de grafeno na forma de filme nanoestruturados por meio da técnica de automontagem. Um estudo detalhado da concentração dos materiais utilizados e da quantidade adequada de bicamadas foi realizada para a formação de uma arquitetura específica. As propriedades morfológicas e eletroquímicas foram analisadas por meio de técnicas microscópicas e de capacitância/voltagem, respectivamente, de forma a obter filmes sensíveis aplicados na detecção de pH, de peróxido de hidrogênio e de íons dos metais pesados cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

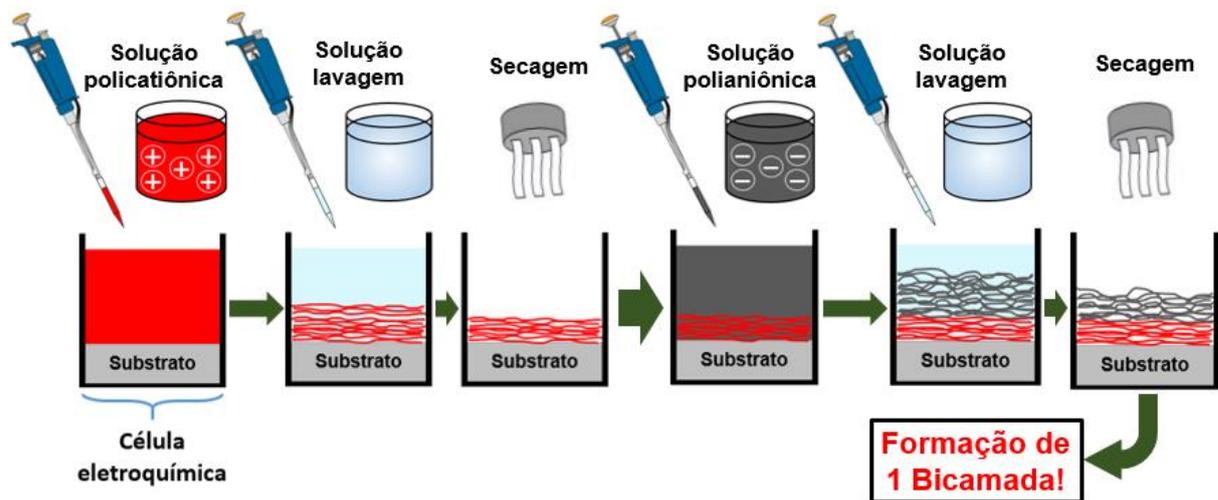
## **2. TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LAYER-BY-LAYER)**

Uma forma simples de fabricar nanoestruturas com a possibilidade de manipulação em nível molecular é a técnica de automontagem ou *layer-by-layer*. Esse método se baseia na deposição alternada de substâncias catiônicas e aniônicas, formando um filme por meio de interações eletrostáticas entre as substâncias (13).

ILER et. al. em 1966, baseados na automontagem através de ligações químicas, sugeriram construir filmes multicamadas por adsorção física ao automontarem multicamadas de partículas coloidais (14,19). Porém, foi através dos trabalhos de DECHER, LVOV e colaboradores, que a técnica *layer-by-layer* ganhou destaque (10-12). Desde então, essa técnica começou a ser empregada em diversos ramos da ciência como uma das principais técnicas utilizadas na manipulação de materiais em escala nanométrica (20-23). Essa técnica, em particular, possibilita que seja feita uma integração de nanomateriais com compostos biológicos e químicos, permitindo a fabricação de filmes com arquitetura e propriedades específicas que podem ser utilizadas em várias aplicações, dentre as quais se destaca a aplicação em sensores (20-24) e biossensores (25,26). Outras áreas de aplicação que se beneficiam do uso de filmes automontados são em dispositivos emissores de luz, células fotovoltaicas e liberação controlada de fármacos (9).

A Figura 2 ilustra o procedimento de fabricação de um filme automontado. Primeiramente, é colocada a solução policatiónica sobre o substrato por um certo tempo. Após a solução é policatiónica é retirada e é realizada a lavagem do substrato com água ultrapura para tirar o excesso de material não adsorvido. Em seguida o substrato é secado e é colocada a solução polianiônica por um certo tempo sobre o mesmo, então o substrato é novamente lavado e secado. Desta forma ocorre a formação uma bicamada. Este procedimento é repetido de acordo com a quantidade de bicamadas que se deseja fabricar.

Figura 2 – Procedimento esquemático de fabricação de um filme automontado.



Fonte: O autor, 2016.

### 3. NANOMATERIAIS

O tamanho reduzido de nanomateriais ( $10^{-9}$  m) faz com que as propriedades físico-químicas (semicondutor, metal ou isolante) sejam diferentes das suas propriedades em tamanho macroscópico (27,28). Em particular, para a área de sensores, tais propriedades permitem que estes materiais sejam capazes de acentuar a mediação de transferência de carga de reações com espécies eletroativas em solução (9), além de promover o aumento da área de superfície eletroativa dos eletrodos e a habilidade em catalisar reações de analitos. Além disso, é possível

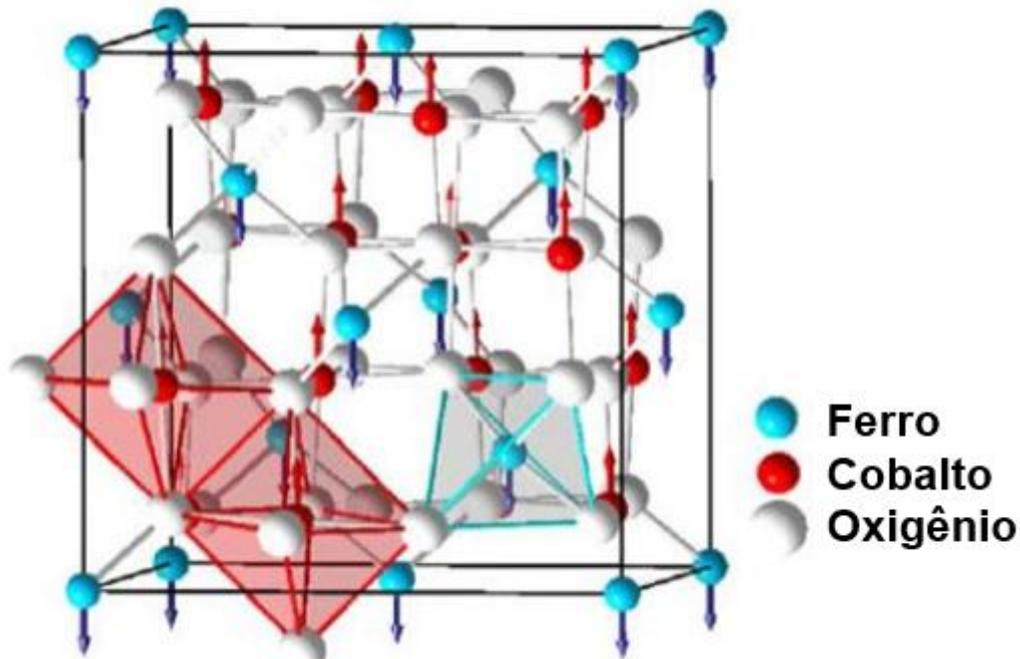
funcionalizar esses nanomateriais com diversos grupos funcionais para promover a imobilização de biomoléculas sem perda da atividade biológica (21-33).

### 3.1. FERRITA DE COBALTO

A ferrita de cobalto é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta uma estrutura cristalina do tipo espinélio (14). Sua fórmula química geral é  $MFe_2O_4$ , em que M é um metal mais comumente do período do ferro (por exemplo  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ). A ferrita de cobalto apresenta moderada magnetização de saturação, excelente estabilidade química e elevada dureza mecânica (14).

Estruturalmente, a ferrita de cobalto é composta por um empacotamento cúbico de faces centradas de átomos de oxigênio, de tal forma que os íons metálicos ocupam os intervalos entre esses átomos gerando dois tipos de sítios. O sítio tetraédrico é chamado assim porque o íon metálico (cátion que é o ferro) está no centro de um tetraedro e os átomos de oxigênio (ânions) estão localizados nos vértices desse tetraedro. O outro é chamado de sítio octaédrico, porque o cátion (cobalto) está localizado no centro de um octaedro e os ânions (oxigênio) estão localizados nos vértices desse octaedro (28). Essa estrutura é representada pela Figura 3. A sua estrutura pode ser do tipo espinélio normal ou inversa. Na primeira estrutura somente há íons divalentes  $Co^{2+}$  no sítio tetraédrico e  $Fe^{2+}$  no sítio octaédrico (sítio B). Já na segunda, os íons trivalentes de ferro ocupam os sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, e os íons divalentes ocupam a outra metade dos sítios B (28). Caso o material possua as duas estruturas ela é chamada de mista (14). Sua fórmula cristalográfica é  $(Co_{1-x}^{2+} Fe_x^{3+})_A [Co_x^{2+} Fe_{2-x}^{3+}]_B O_4^{2-}$ , onde os parênteses e colchetes representam, respectivamente, os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), e o parâmetro x indica a fração de íons divalentes nos sítios octaédricos (28).

Figura 3 – Estrutura cristalina da ferrita de cobalto.



Fonte: Referência 34. Modificado pelo autor.

### 3.2. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO

A ferrita de cobalto, que é objeto de estudo desse trabalho, é do tipo espinélio e cúbica (14,33,35), como já mostrado na figura 3. As características estruturais apresentadas na subseção 3.1 para a ferrita de cobalto também podem ser atribuídas às nanopartículas de ferrita de cobalto, dependendo da técnica de obtenção do mesmo. As nanopartículas de ferrita de cobalto podem ser obtidas por meio de diversas técnicas, dentre elas: a microemulsão água em óleo, coprecipitação, micro-ondas, moagem mecânica e sol-gel. A técnica de obtenção das NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi a de coprecipitação. Essa técnica apresenta várias vantagens, como: homogeneidade química, temperatura de reação e sinterização baixas, partículas finas com distribuição de tamanho estreita, baixo custo, entre outros (14). Na utilização dessa técnica é possível a preservação da estrutura dos elementos da fase inicial para a fase final, por meio do mecanismo de decomposição térmica, em que tais estruturas são na maioria dos casos óxidos mistos (14).

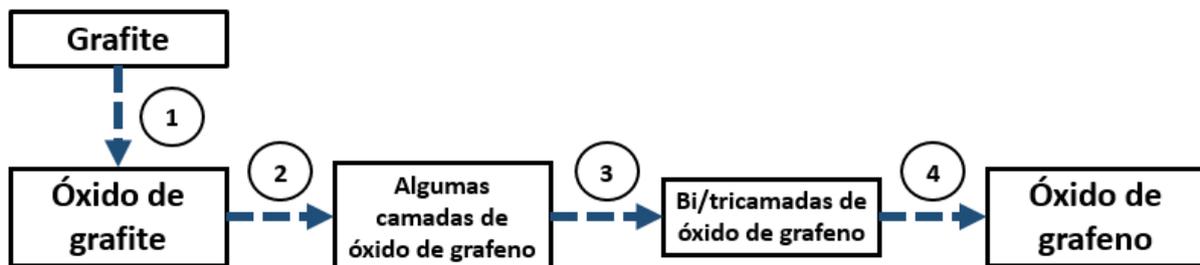
Conforme já destacado, as NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possuem propriedades catalíticas para algumas substâncias (36). Por exemplo, essas ferritas foram empregadas na

oxidação aeróbica de cicloexano a cicloexanol, também foi relatado para ser catalisada em condições livres de solventes (37). Em outro trabalho foi estudado a decomposição de metanol em  $H_2$  e  $CO$  utilizando esses óxidos nanométricos (38). KOOTI et al. utilizou NPs magnéticas de ferrita com tamanho médio de 25nm como catalisador para oxidação seletiva de vários alcenos, tendo como solvente 1,2-dicloroetano. ZHANG et al. estudou a viabilidade de ferrita de cobalto como adsorvente de  $Pb(II)$  e  $Hg(II)$  (39). HIRAND e SEGUPTA relataram a rápida decomposição do peróxido de hidrogênio também pela ferrita de cobalto (40).

### 3.3. ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno é obtido através do grafite, e o método de síntese mais utilizado é a exfoliação das folhas de grafite por oxidação, onde são utilizados oxidantes químicos fortes, como:  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$  e  $H_2O_2$ . A sequência desse processo está representada na Figura 4. No processo 1 se dá a oxidação do grafite, o qual resulta em óxido de grafite. Nos processos 2, 3 e 4 são feita a esfoliação gradual do óxido de grafite para a obtenção do óxido de grafeno, o qual terá normalmente grupos carboxílicos, hidroxilícos ou epóxidos. Estes grupos permitem que o GO seja de fácil dispersão em solventes polares, tornando possível o seu estudo em meio líquido ou fluido (1,41).

Figura 4 – Esquema do processo de produção do óxido de grafeno.



Fonte: Referência 16. Modificado pelo autor.

O óxido de grafeno (GO) possui propriedades singulares que o colocam em destaque em aplicações. Diferentemente do grafeno, o GO não apresenta boa condutividade elétrica (2). Os anéis oxidados de folhas de GO, funcionalizados e

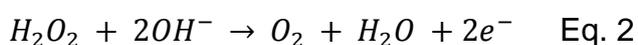
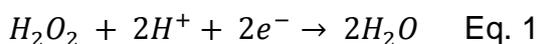
defeituosos, contêm abundante grupos C-O-C (epóxido) e os grupos C-OH, enquanto as folhas são terminadas com C-OH e grupos -COOH (41,42). Defeitos sobre GO podem alterar as suas propriedades eletrônicas e químicas (43). No caso desse trabalho, foi utilizado óxido de grafeno (GO) funcionalizados com grupos carboxila (-COOH).

Propriedades do óxido de grafeno muito exploradas, e que também merecem destaque, são os estudos em óptica, materiais funcionais híbridos e na remoção de poluentes em água (2). Sua alta área superficial e forte hidrofiliidade são características importantes para esta última aplicação citada (2), além de que os grupos funcionais que estão nas superfícies das folhas de GO são essenciais para sua utilização na adsorção de íons de metal pesado (1). Por exemplo, íons de  $\text{Cu}^{2+}$  possuem forte interação com a superfície do GO, o que resulta na sua excelente adsorção (2). Íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser adicionados como agentes de reticulação para melhorar a resistência mecânica do óxido de grafeno (2).

Estudos mostram que, mesmo o óxido de grafeno não tendo boa condutividade elétrica, ele pode ser utilizado em sistemas eletroquímicos. ENSAFI et al. utilizou óxido de grafeno, obtido pelo método de esfoliação, decorado com nanopartículas de ferrita de cobalto para determinação de NADH e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto GONG detectou metais pesados utilizando eletrodos de ouro modificados com GO (2).

#### 4. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais poderosos, juntamente com o flúor, ozônio, entre outros. Por meio de catálise pode ser convertido em radical hidroxila (OH). Também é versátil podendo ser utilizado como agente redutor. Seu potencial padrão de redução é 1,77 V e de oxidação é -0,15 V, e as reações são mostradas nas equações 1 e 2 (44).



Pelas suas boas características oxidantes, esse composto é muito utilizado em controle da poluição com ênfase em monitoramento ambiental e em processos chamados de Processos Oxidativos Avançados. Este último se baseia na geração de um radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários poluentes.

Em concentrações maiores que 52% o peróxido de hidrogênio pode levar à morte e são utilizados em processos que necessitam de um grande poder de explosão. Também pode ser prejudicial à saúde, pois a inalação de vapores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode causar irritação e inflamação nas vias respiratórias, sendo que  $1,4 \text{ mg/m}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é considerado o limite de vapor por um período de 8 horas (44). Técnicas eletroquímicas são empregadas para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  as quais geralmente possuem limite de detecção entre  $1,0$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Com a modificação da superfície de eletrodos com vários compostos esse desempenho tem melhorado, segundo levantamento de MATTOS et al. (44).

Assim, é interessante o desenvolvimento de sistemas cada vez mais eficientes e viáveis, economicamente, para a detecção de peróxido de hidrogênio. Nesse contexto, as nanopartículas de ferrita de cobalto e o óxido de grafeno podem ser utilizados para esse fim juntamente com métodos potenciométricos que são interessantes para o estudo de analitos que possuem força iônica ou alteração de pH. Suas principais vantagens são: tempo de resposta rápido, a possibilidade de efetuar determinações com elevada sensibilidade analítica em um amplo intervalo de concentrações e a aplicação direta em amostras com cor ou turvação, sem a necessidade de um sistema de injeção (45). Os dispositivos EIS são caracterizados, em eletroquímica, por métodos de impedância e também potenciométricos, sendo o último de interesse desse trabalho.

## 5. DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO (FED)

Com o avanço da nanobiotecnologia, o uso de materiais funcionalizados em dispositivos baseados em silício permitiu a criação de sistemas de sensoriamento com processamento inteligente de parâmetros bioquímicos incorporados em microchips para determinação de íons e produtos metabólicos em biomedicina, análise de alimento e monitoramento ambiental (17).

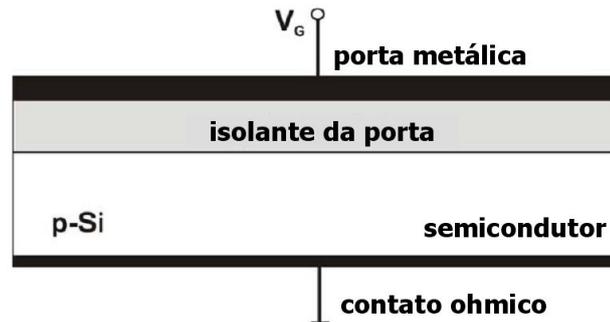
O dispositivo de efeito de campo (FED) se inclui nesse contexto, possuindo como principais vantagens: baixo peso, área miniaturizada, tempo de resposta rápido, robustez, integração de um conjunto de sensores em um chip e possível baixo custo de fabricação (9,17,22). Como exemplos de FED podemos citar o *light-addressable potentiometric sensor* (LAPS), *ion-sensitive field-effect transistor* (ISFET) e o *Electrolyte-Insulator-Semiconductor* (EIS). Estes são dispositivos derivados do *insulated-gate field-effect transistor* (IGFET) ou *metal-insulator-semiconductor capacitor* (MIS), onde a porta é substituída por uma solução eletrolítica e um eletrodo de referência. Com a introdução de um íon e/ou uma porta sensível a cargas, os dispositivos FED são sensíveis a qualquer interação elétrica próxima ou na interface do eletrólito. O dispositivo LAPS, ISFET ou EIS, sendo o último de interesse desse estudo, acoplado com elemento de reconhecimento químico ou biológico podem detectar reações (bio)químicas. No caso do dispositivo EIS, mudanças na composição do analito induzem alterações elétricas da superfície do dispositivo, modulando sua capacitância (9). O princípio básico de operação do EIS deriva do capacitor MIS.]

### 5.1. CAPACITOR MIS

A estrutura MIS (*metal-insulator-semiconductor*) é formada por um semicondutor, por exemplo p-Si, uma camada de metal como eletrodo porta, separados por uma camada nanométrica (10-100 nm) de material isolante, conforme ilustrado na Figura 5. Geralmente, o isolante da porta é composto por uma camada de SiO<sub>2</sub> ou uma dupla camada isolante de SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na qual é assumido que não passa corrente. Essa estrutura pode ser considerada como um capacitor de placas paralelas, embora as características de operação do MIS e de um capacitor de placas

paralelas convencional sejam totalmente diferentes. A principal propriedade dessa estrutura é a distribuição de carga espacial no semicondutor, responsável pela modulação da capacitância do MIS através de um potencial aplicado na porta (17).

Figura 5 – Esquema de uma estrutura MIS.



Fonte: Referência 17.

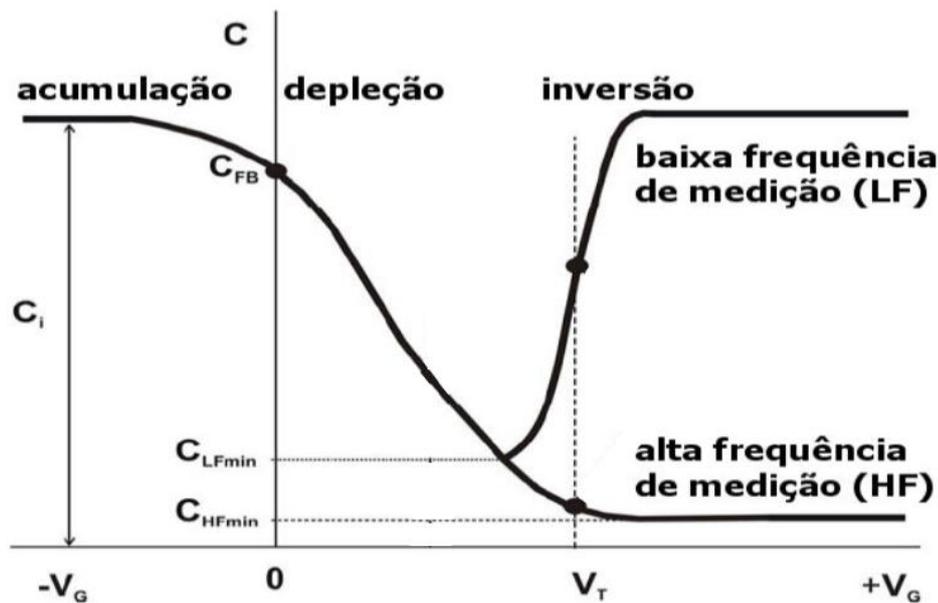
A capacitância por unidade de área da estrutura MIS,  $C$ , pode ser considerada como a combinação em série da capacitância do isolante,  $C_i = \frac{\epsilon_i}{d}$ , em que  $\epsilon_i$  é a permissividade elétrica do isolante e  $d$  a sua espessura, e da capacitância de carga espacial dependente da tensão do semicondutor,  $C_{sc}$ .

$$C = \frac{C_i C_{sc}}{C_i + C_{sc}} \quad \text{Eq. 3}$$

As capacitâncias  $C$ ,  $C_i$  e  $C_{sc}$ , são definidas, na maioria das vezes, por área da superfície em  $cm^2$ . Na equação. 3,  $C_i$  corresponde à capacitância máxima do sistema para uma dada espessura  $d$  da camada correspondente. Já  $C_{sc}$  é determinada pela espessura da região de carga espacial no semicondutor, a qual está associada à tensão aplicada no sistema. Assim, a capacitância total da estrutura depende da tensão aplicada ( $V_G$ ) (17).

A curva teórica de capacitância-voltagem ( $C/V$ ) de uma estrutura MIS, tipo p ideal, pode ser observada na Figura 6. Esta curva exhibe as três regiões distintas de operação do capacitor MIS, chamadas de modos de acumulação, depleção e inversão. A diferença para uma estrutura tipo n é que a polaridade da tensão é reversa, ou seja, a tensão positiva gera acumulação e a negativa inversão (17).

Figura 6 – Curva de teórica C/V de uma estrutura MIS tipo p.



Fonte: Referência 17. Modificada pelo autor.

Usando um diagrama de bandas de energia os três modos exibidos na figura 6 podem ser explicados, juntamente com suas respectivas distribuições de carga. O diagrama de energia está mostrado na figura 7. Quando o potencial negativo ( $V_G < 0$ ) é aplicado na porta, figura 7a, forma-se um campo elétrico que provoca acúmulo de portadores majoritários, no caso buracos para o p-Si, na interface do semicondutor-isolante. Assim, a estrutura MIS se comporta como um capacitor de placas paralelas convencional, em que a capacitância total  $C$  é determinada pela capacitância do isolante, ou seja,  $C = C_i$ . Esse modo de operação é denominado de acumulação (17).

A figura 7b mostra a região de depleção, a qual ocorre quando um pequeno potencial positivo ( $V_G > 0$ ) é aplicado na porta, originando cargas negativas no semicondutor que neutraliza os portadores livres (buracos) no chip p-Si próximo à interface. É formada uma região com déficit de portadores móveis, sendo as cargas negativas devidas aos átomos aceitadores ionizados. A largura da região de depleção é determinada por uma série de parâmetros, tais como a tensão aplicada, a concentração de dopagem do chip, a constante dielétrica e a espessura do isolante. Com o aumento da tensão aplicada há o aumento da largura da região de depleção diminuindo a capacitância (17).

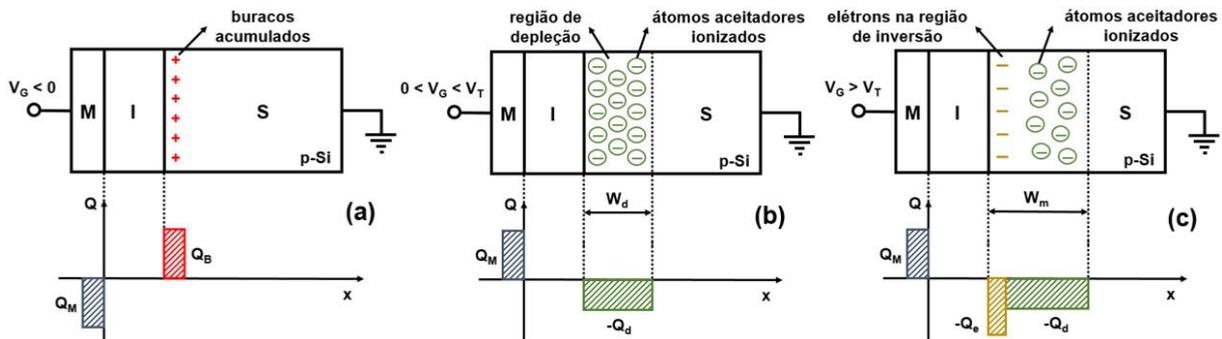
Quando o potencial aplicado na porta é maior que a tensão limiar ( $V_T$ ), ocorre o modo de inversão (figura 7c). Essa camada é formada por portadores de cargas

minoritários que são atraídos para a interface pela tensão positiva na porta. Nesse modo a capacitância total pode se tornar igual à da região de acumulação caso a frequência utilizada seja suficientemente baixa ( $<100$  Hz), pois as flutuações de carga na porta serão suficientemente “lentas” para que os portadores de carga na camada inversão acompanhem a variação das cargas na superfície. Em altas frequências o abastecimento de portadores de carga na camada de inversão não é suficientemente rápido para alcançar um equilíbrio, não ocorrendo o aumento da capacitância nessa região (ver figura 6) (17).

A tensão de *flat band* ( $V_{FB}$ ) é a região que separa os modos de acumulação e depleção. Este é definido quando a tensão da porta ( $V_G$ ) é igual à diferença da função trabalho entre as bandas de energia da porta metálica e do semiconductor. Nessa condição a banda de energia do semiconductor é plana (*flat*), que implica na não existência de densidade de cargas no semiconductor. Considerando uma estrutura MIS ideal, é esperado que a tensão de *flat band* ocorra quando  $V_G=0$ . Entretanto, em uma estrutura MIS real isso não ocorre por uma série de fatores, como: diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor, cargas localizadas no interior e na superfície do isolante (livres ou fixas), além do estado de interface que é influenciado pelo processamento e condições não ideais do material (17).

Há a ocorrência de uma deformação na banda de energia do semiconductor e o deslocamento da voltagem ao longo da curva C/V mesmo o semiconductor estando em equilíbrio, pois uma estrutura MIS real não é ideal. Assim, para que a condição de *flat band* seja alcançada um potencial adicional deve ser aplicado na porta. Para aplicações em sensores a *flat band* é o parâmetro mais importante a ser analisado em uma estrutura capacitiva (17).

Figura 7 – Distribuição de carga e diagrama de banda de energia da estrutura MIS nos modos (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão, respectivamente. M: metal, I: isolante, S: semiconductor,  $Q_M$ : carga sobre a porta metálica,  $Q_B$ : carga dos buracos acumulados,  $Q_d$ : carga na região de depleção,  $Q_e$ : carga de elétrons na região de inversão,  $W_d$ : largura da região de depleção e  $W_m$ : largura máxima da região de depleção. Os símbolos (+) na interface semiconductor-isolante representam os buracos acumulados, enquanto os (-) representam os elétrons.



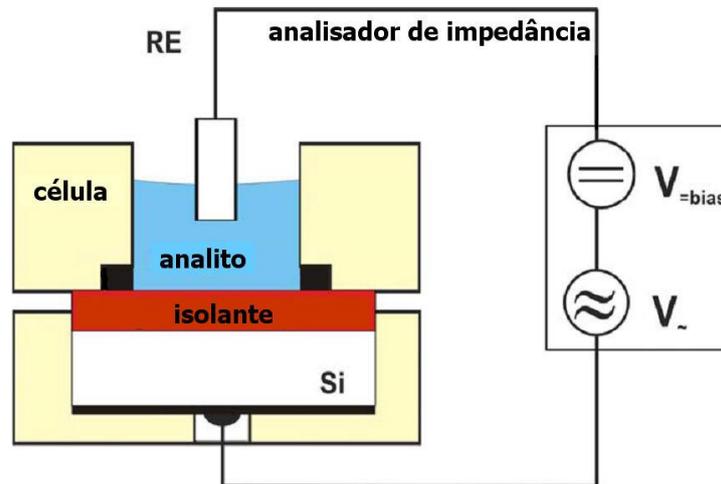
Fonte: Referência 17. Modificado pelo autor.

## 5.2. DISPOSITIVO EIS

Conforme descrito na seção 6, o dispositivo EIS é derivado da estrutura MIS, de modo que a porta de metal do MIS é substituída por uma solução eletrólito no EIS. Assim, o segundo é composto por uma camada de eletrólito, uma de material isolante, e uma de material semiconductor. O eletrólito é utilizado como o condutor de corrente (íons), onde é inserido um eletrodo de referência (RE). A figura 8 representa esquematicamente o sistema de um sensor EIS.

Para o seu funcionamento há aplicação de uma tensão DC polarizada pelo RE para ajuste do ponto de trabalho do sensor, e a aplicação de uma tensão AC (10~50mV) para medir a capacitância o sensor (46,17), a qual é medida em um sinal resposta.

Figura 8 – Representação esquemática do sistema de medida do sensor capacitivo EIS.

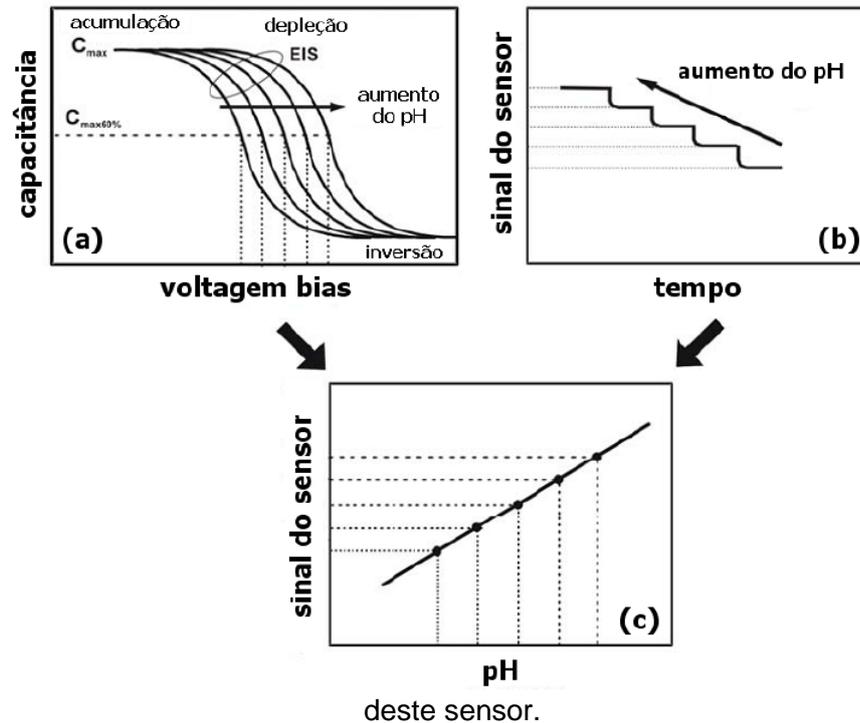


Fonte: Referência 9.

Não é simples o circuito equivalente ac de um sistema EIS, para seu estudo tem de ser levado em consideração alguns componentes do sistema, como a resistência de *bulk* e a capacitância de carga espacial do semiconductor, a capacitância do isolante, a impedância de interface isolante-eletrólito e a capacitância da dupla camada, a resistência de *bulk* do eletrólito e a impedância do eletrodo de referência. Mas se considerado os valores usuais da espessura do isolante (~30-100 nm), a força iônica ajustada da solução eletrólito (>0,01-0,001 mM) e em frequências usuais, o circuito equivalente da estrutura EIS pode ser simplificado como uma associação em série das capacitâncias do isolante e da carga espacial do semiconductor. Com isso, no dispositivo EIS é possível obter modulação de tensão de *flat band*, e conseqüentemente da capacitância da carga espacial, devido ao potencial da interface isolante-eletrólito (9). Assim, a capacitância da estrutura EIS é calculada pela equação 3.

As medidas de C/V e a ConCap são utilizadas para a caracterização de um sensor EIS. As curvas características C/V e ConCap de um sensor EIS, tipo p, para medidas de diferentes valores de pH são mostradas na figura 9.

Figura 9 – Curvas de caracterização (a) C/V e (b) ConCap de um sensor EIS (tipo p) medidas em diferentes pH e a (c) curva de calibração que define a sensibilidade ao pH

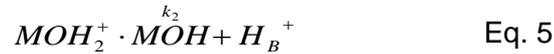
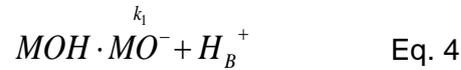


Fonte: Referência 17.

Semelhante ao capacitor MIS, a curva C/V do dispositivo EIS também apresenta os modos de acumulação, depleção e inversão. O modo de depleção é a região analisada para o uso desse dispositivo como sensor, pois é nessa região que se verifica a variação do potencial de interface, isolante-eletrólito, detectando assim variação de íons da solução. Na figura 9a podemos observar que a curva C/V se desloca ao ocorrer uma mudança de pH, mostrando assim sua dependência em relação a concentração iônica devido ao potencial da interface isolante-eletrólito (17).

Para que se possa estudar a sensibilidade da estrutura EIS é essencial manter as condições na interface semiconductor-isolante constante, de forma que as mudanças na região de depleção das curvas C/V possam ser totalmente atribuídas às reações na interface isolante-eletrólito (9). Os níveis de energia da interface isolante-eletrólito, de sensores EIS sensíveis ao pH, se alteram com a mudança na concentração de íons  $H^+$ , gerando um potencial de interface. O mecanismo de funcionamento de um FED sensível ao pH pode ser explicado com o modelo de *site-binding*, como mostrado na figura 10. As superfícies de qualquer óxido metálico contêm grupos hidroxílicos (MOH) anfotéricos neutros, os quais são capazes de se

ligar, no caso do  $MOH_2^+$ , ou liberar um próton, no caso do  $MO^-$ , dependendo do pH da solução. As reações que ocorrem nesses casos são:

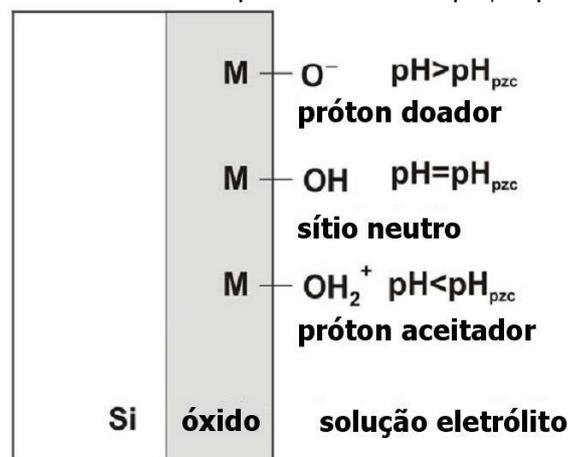


$H_B^+$  representa os prótons no volume da solução e  $k_1$  e  $k_2$  são constantes de equilíbrio (9,17).

Sendo  $pH_{pzc}$  o valor de pH no ponto de carga nula, quando  $pH > pH_{pzc}$  a superfície do óxido é carregada negativamente, e quando  $pH < pH_{pzc}$  é carregada positivamente. Logo, a capacitância da estrutura EIS é modulada pelas cargas elétricas na superfície do isolante da porta, que é dependente do pH (9,17).

A sensibilidade química de uma estrutura EIS pode ser estudada pelos efeitos descritos acima. E para isto é essencial manter as condições na interface semicondutor-isolante constante, de forma que as mudanças na região de depleção das curvas C/V possam ser totalmente atribuídas às reações na interface isolante-eletrólito (9).

Figura 10 – Representação ilustrativa do modelo de *site-binding* na interface isolante eletrólito, em que os grupos MOH permanecem neutros ou tornam-se positivos ( $MOH^+$ ) ou negativos ( $MO^-$ ) de acordo com o pH do eletrólito.  $pH_{pzc}$ : pH no ponto de carga nula.



Fonte: Referência 17.

Já o modo ConCap permite uma investigação dinâmica do comportamento do sinal do sensor, sendo apropriado para uma investigação simples e direta das camadas sensíveis a íons. O tempo de resposta do sensor e a estabilidade de *drift* do sinal em períodos longos e curtos também podem ser determinados com a medida ConCap, os quais são parâmetros importantes para se caracterizar um sensor. Ajustando uma capacitância do ponto de trabalho, sendo geralmente extraída da região de *flat band* com valor de ~60-70% da capacitância máxima nas curvas C/V, será possível obter melhores dados da medida ConCap. Mantendo constante a capacitância do chip EIS através de um circuito de controle de *feedback*, alterações no potencial podem ser observadas causadas pela mudança da concentração de íons na superfície do sensor (9), que pode ser observado na figura 9b.

## 6. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho de mestrado foram:

- 1) Fabricar e caracterizar morfologicamente e estruturalmente filmes automontados sobre chips de dispositivos FED do tipo EIS p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, GO e o polímero poli(aminoamina) hidrocloreada (PAH).
- 2) Caracterizar os dispositivos modificados com os filmes de diferentes bicamadas por meio das técnicas eletroquímicas capacitância/voltagem (C/V) e capacitância constante (ConCap), visando à otimização do sistema.
- 3) Utilizar os dispositivos EIS modificados como sensores para detecção de pH, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), íons de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, em diferentes concentrações.

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 7.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E SOLUÇÕES UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Foram utilizados essencialmente três materiais para a fabricação dos filmes automontados: óxido de grafeno (GO); polímero poli(alilamina) hidrocloreto (PAH); nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). O GO e o PAH foram adquiridos da Sigma-Aldrich, sendo o GO funcionalizado com grupos carboxílicos (-COOH).

A concentração estoque de GO foi de 2 mg/mL, sendo diluída em outras três concentrações: 0,1 mg/mL; 0,5 mg/mL; 1 mg/mL. Na diluição da solução de GO foi utilizado água ultrapura e um agitador magnético por um período de 30 minutos. Em seguida os pH das três soluções preparadas foram ajustados para 8. Uma solução de PAH foi preparada na concentração 1 mg/mL. A solução foi colocada por um período de 30 minutos no ultrassom para a dissolução do polímero em água ultrapura, seguido de ajuste do pH para 4.

As NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram obtidas pelo Prof. Noelio Oliveira Dantas da Universidade Federal de Uberlândia, do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS). As NPs foram sintetizadas em ultrassom durante todo o processo. Uma solução foi preparada com 0,5 M de cobalto (II) e 1 M de cloreto de ferro (III), estando esse cloreto em solução aquosa. Uma solução de NaOH, 8 M, foi sendo adicionada gota a gota, na solução de cobalto e cloreto, para aumentar o seu pH até 11. Esta solução foi aquecida a 90°C durante 4 horas. Em seguida, o precipitado foi purificado várias vezes com água ultrapura (ultrapura) até alcançar um valor de pH igual a 7. Todos os parâmetros de crescimento, o pH, razão molar de  $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , temperatura de reação e da concentração de NaOH foram controladas para melhorar a formação de fase pura da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Por fim, o precipitado foi recozido em uma atmosfera ambiente a 600°C, durante 1 hora. O tamanho médio dessas NPs sintetizadas é de 18 nm (47).

As NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram dispersas em solução de PAH de 1 mg/mL na proporção de 1 mg de nanopartícula por mL de solução de pH, utilizando um

equipamento de ultrassom. A solução foi colocada no ultrassom por 90 minutos. Após o pH da solução foi ajustado para 4.

## 7.2. FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Antes da preparação dos filmes, os chips EIS, com estrutura p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, passaram pelo seguinte procedimento de limpeza:

- i. Inicialmente os chips foram imergidos por 5 minutos em acetona.
- ii. Após, foram retirados da acetona e imergidos em etanol por 5 minutos.
- iii. Por último, foram retirados do etanol e imergidos por 5 minutos em água ultrapura, sendo posteriormente secados por gás nitrogênio.

Posteriormente, foram fabricados os filmes automontados seguindo o seguinte procedimento:

- i. O chip foi colocado dentro da célula eletroquímica com a face de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> voltada para cima do reservatório.
- ii. Foi depositado sobre o chip 500  $\mu$ L da solução de PAH por 10 minutos.
- iii. A solução foi retirada, o chip foi enxaguado com água ultrapura e secado utilizando gás nitrogênio.
- iv. Foi depositado sobre o chip 500  $\mu$ L da solução de GO por 10 minutos
- v. A solução foi retirada, o chip foi enxaguado com água ultrapura e seco utilizando gás nitrogênio.

Esse processo resultou em uma bicamada de filme automontado.

Foram fabricadas seis arquiteturas diferentes de filmes automontados, sobre os chips EIS, as quais foram classificadas em dois grupos: a) os filmes com NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e b) os filmes sem NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Também foram fabricados filmes com diferentes concentrações de GO, cujas concentrações foram de: 0,1 mg/mL, 0,5 mg/mL e 1 mg/mL. Para cada grupo, e para cada concentração de GO, foram fabricados filmes com 5 e 10 bicamadas. Todos os filmes estão apresentados na Tabela 1. Os valores subscritos correspondem, respectivamente, ao número de bicamadas e à concentração de GO utilizada.

Tabela 1: Filmes automontados fabricados.

<b>Camadas / concentração de GO</b>	<b>Filmes sem NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Filmes com NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
5b / 0,1 mg/mL	PAH/GO <sub>(6bi/0,1)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,1)</sub>
6bi / 0,5 mg/mL	PAH/GO <sub>(6bi/0,5)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/0,5)</sub>
6bi / 1 mg/mL	PAH/GO <sub>(6bi/1)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(6bi/1)</sub>
10bi / 0,1 mg/mL	PAH/GO <sub>(10bi/0,1)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,1)</sub>
10bi / 0,5 mg/mL	PAH/GO <sub>(10bi/0,5)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/0,5)</sub>
10bi / 1 mg/mL	PAH/GO <sub>(10bi/1)</sub>	PAH-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GO <sub>(10bi/1)</sub>

Fonte: Dados da pesquisa.

### 7.3. MATERIAIS E SOLUÇÕES PARA O EXPERIMENTO DE DETECÇÃO DE pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>

Para detecção de pH foram utilizadas soluções tampão de pH 4, 7 e 10, adquiridas da Synth.

As soluções para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> foram preparadas em solução tampão fosfato salino (PBS), em pH 7. As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram: 10 uM; 100 uM; 1 mM; 10 mM e 100 mM. Para a preparação das soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi primeiramente preparada uma solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 100 mM. As demais concentrações foram proporcionalmente preparadas através da diluição da solução estoque.

Para as soluções de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> foram feitas duas soluções estoques de 3000 ppm de nitrato de cádmio Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, adquiridas da Vetec, e nitrato de cobre Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O em tampão fosfato (PBS). Estas duas soluções estoques foram diluídas nas concentrações de 100, 50, 25, 10 e 1 ppm, dos metais.

#### 7.4. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS E DA MORFOLOGIA DOS FILMES

Utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a caracterização das soluções de GO e de NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para visualizar a morfologia das NPs, assim como as suas estruturas cristalinas. Para a caracterização dos filmes foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM). Esta técnica permitiu caracterizar a superfície topográfica dos filmes e analisar o formato das NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ambas as medidas de TEM e de FEG-SEM foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME-IQ-UNESP).

#### 7.5. MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DAS CAMADAS DO FILMES ATRAVÉS DA TÉCNICA C/V E DA MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

Nesse trabalho foram fabricados filmes em diferentes arquiteturas sem e com a presença com nanopartículas, além de utilizar três concentrações de GO diferentes, como pode ser vista na Tabela 1. Foi feito o estudo da formação das camadas de cada tipo de arquitetura. Para a cada camada depositada sobre o chip foi realizada uma medida C/V. Esse procedimento foi feito até que o filme atingisse 20 camadas (10 bicamadas) sobre o chip EIS, sendo elas 10 camadas de polímero com e sem as ferritas (PAH ou PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e 10 camadas de GO. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB III controlado pelo software NOVA (Figura 11).

Figura 11 – Foto do potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB III.



Fonte: Foto do autor, 2016.

Também foi monitorado o crescimento das camadas do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub> utilizando a microbalança de cristal de quartzo QCM200 SRS (*Stanford Research Systems*). A Figura 12a ilustra uma foto do equipamento utilizado. O filme foi fabricado sobre o cristal de quartzo ilustrado na Figura 12b, sobre o qual eram colocadas as soluções de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO de concentração 0,5 mg/mL, e o tempo utilizado para a formação de cada camada foram de 10 minutos para cada solução sobre o cristal, semelhante à fabricação do filme sobre o sensor EIS. Nesse estudo foi preparado um filme com 10 bicamadas.

Figura 12 – Foto da microbalança de cristal de quartzo QCM200 SRS.



Fonte: Fotos do autor, 2016.

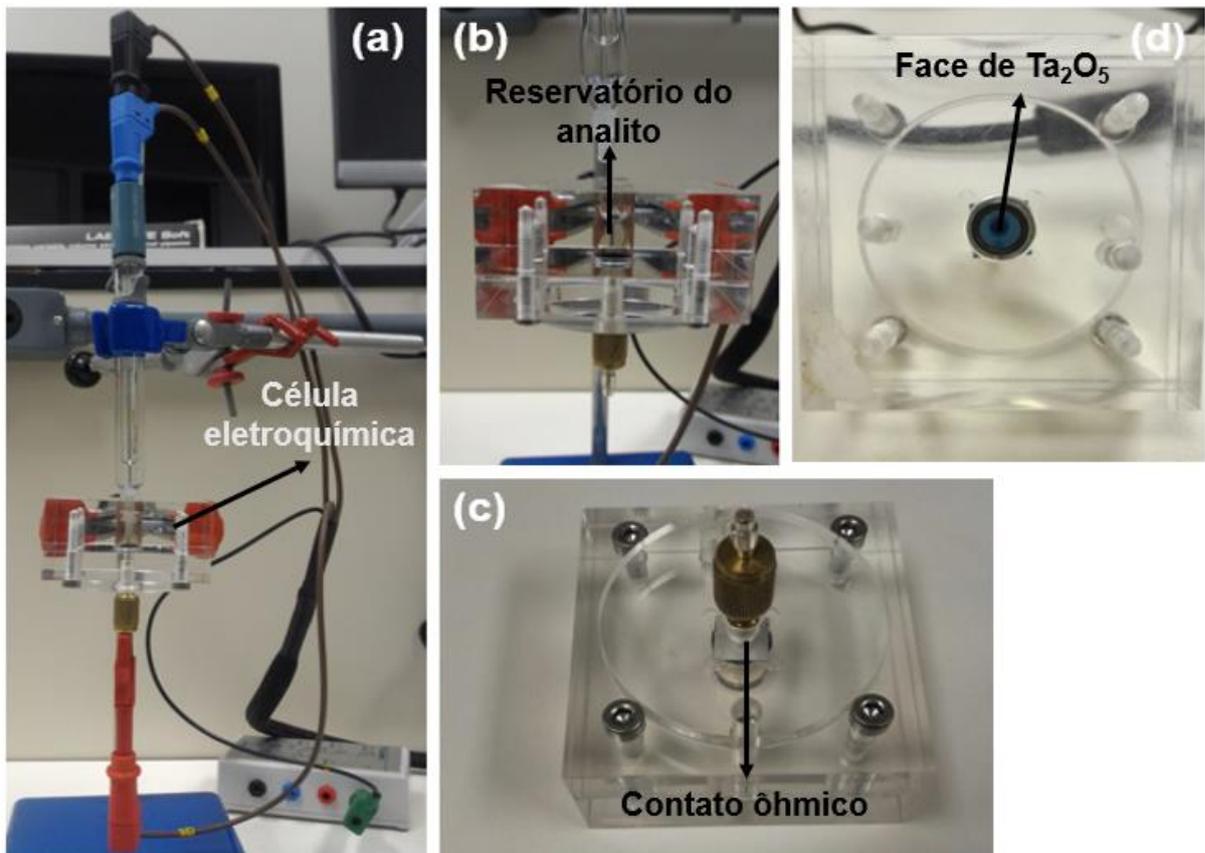
## 7.6. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES

As técnicas utilizadas, para caracterização eletroquímica dos chips *EIS* modificados, foram Capacitância/Voltagem (C/V) e Capacitância-Constante (ConCap). O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB III (Figura 11) controlado pelo software NOVA. Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas nas dependências da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

Para realização das medidas eletroquímicas de C/V e ConCap foram utilizados um eletrodo de referência (*Reference Electrode* – RE) de Ag/AgCl (KCl 3 M,

Metrohm). A Figura 13a ilustra uma foto do arranjo experimental utilizado para os experimentos eletroquímicos, mostrando a disposição do chip na célula eletroquímica (Figura 13c-d) e as conexões na célula eletroquímica (Figura 13a-b-c). O dispositivo EIS-p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fica inserido dentro da célula eletroquímica de acrílico com a face do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 13d), com e sem filme, voltada para o reservatório onde são colocadas as soluções dos analitos em estudo. O eletrodo de trabalho (*Working Electrode* – WE) é conectado no contato ôhmico, de alumínio, do chip (parte inferior da célula – Figura 13c), enquanto o RE é imergido no analito dentro do reservatório da célula (Figura 13b). O circuito é fechado conectando o contra eletrodo (*Counter Electrode* – CE) junto ao RE.

Figura 13 – (a) Foto do arranjo experimental utilizado para as caracterizações eletroquímicas e os experimentos de detecção de pH e peróxido de hidrogênio. (b) foto mostrando o reservatório dentro da célula eletroquímica. (c) Contato ôhmico do dispositivo EIS. (d) Face de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do dispositivo EIS dentro da célula eletroquímica.



Fonte: Fotos do autor, 2016.

Antes das medidas de pH e de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  serem realizadas foram ajustados todos os parâmetros para se trabalhar com os sensores EIS, do tipo p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em seu ponto de trabalho (*working-point*) ideal. O primeiro parâmetro a ser ajustado foi a frequência ideal para o chip. Já é de conhecimento da literatura que o ponto de trabalho do chip EIS utilizado nesse trabalho é em torno de 60 Hz (15). Porém, observamos que o ajuste da frequência em 56 Hz promoveu a obtenção medidas melhores, exibindo curvas mais estáveis, principalmente na região de depleção. O segundo parâmetro foi determinar a janela de potencial ideal a ser utilizada nas medidas, pois nela deve ser visualizada os três modos de trabalho do dispositivo (acumulação, depleção e inversão). A janela determinada foi de -1,5 V à 0,5 V.

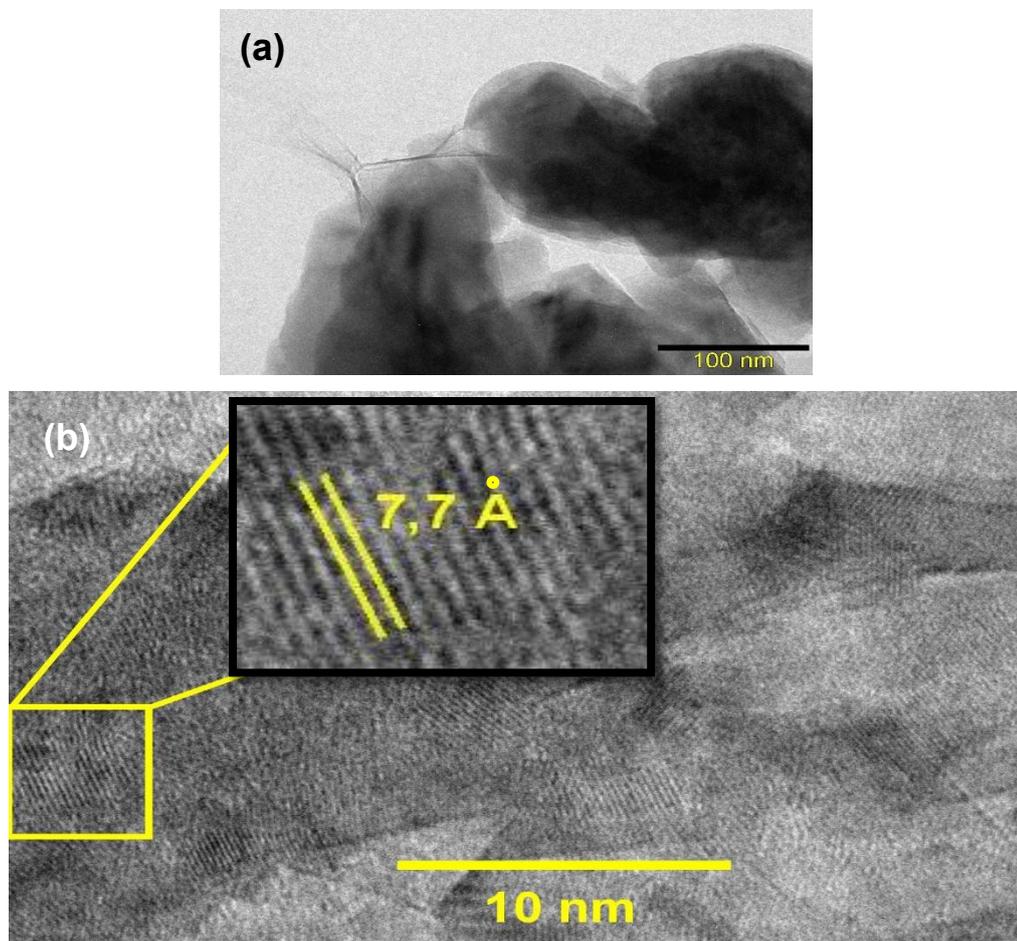
Com os parâmetros estabelecidos foram realizadas a detecção para diferentes soluções de pH com valores 4, 7 e 10, por meio de medidas de C/V e ConCap. Posteriormente, análises de detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por meio de medidas C/V foram realizados para todos os filmes fabricados.

## 8. RESULTADOS

### 8.1. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE GO E NPS-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 14a ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do óxido de grafeno. Pela imagem, observa-se a morfologia típica das folhas de grafeno, com regiões apresentando vincos característicos, enquanto as regiões mais escuras se referem ao empacotamento das folhas de GO. As imagens de alta resolução (HRTEM) do GO (Figura 14b-c) exibem os planos atômicos do óxido grafeno orientados em uma mesma direção, cuja distância determinada foi de 7,7 Å, estando de acordo com análises semelhantes da literatura (29).

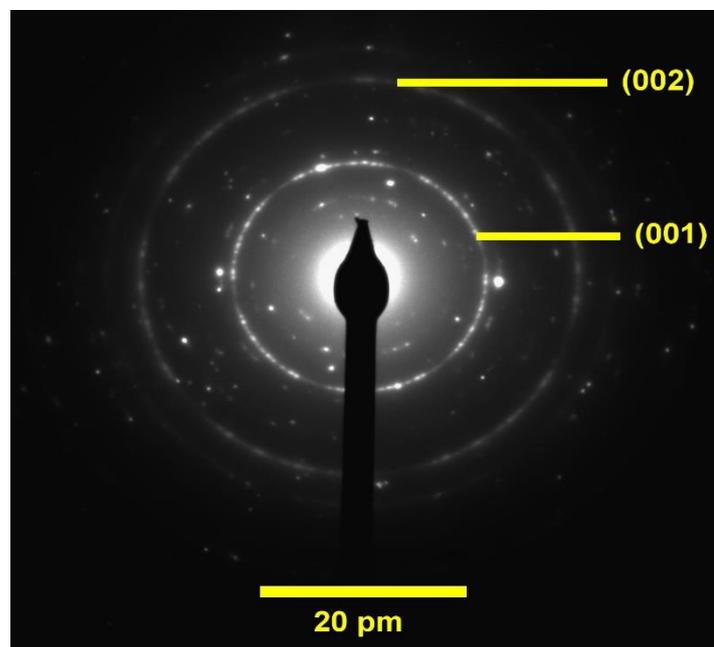
Figura 14 – (a) Imagem de TEM ilustrando o GO presente no material analisado. (b) Imagem de alta resolução da figura (a). (c) Imagem ampliada da região em destaque da figura (b).



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 15 mostra o padrão de difração de elétrons (SAD, do inglês *selected area diffraction*) da amostra de grafeno oxidado. O anel concêntrico mais interno e intenso é relacionado à distância interplanar dos átomos de carbono correspondente ao plano (001), estando de acordo com análises semelhantes na literatura (48). Outro anel concêntrico, este mais externo, correspondente ao plano (002) relativo ao grafite (JCPDS Card No.75-1621), o que pode ser devido ao empacotamento das folhas de GO (50).

Figura 15 – Padrão de difração de elétrons do GO da Figura 14a.

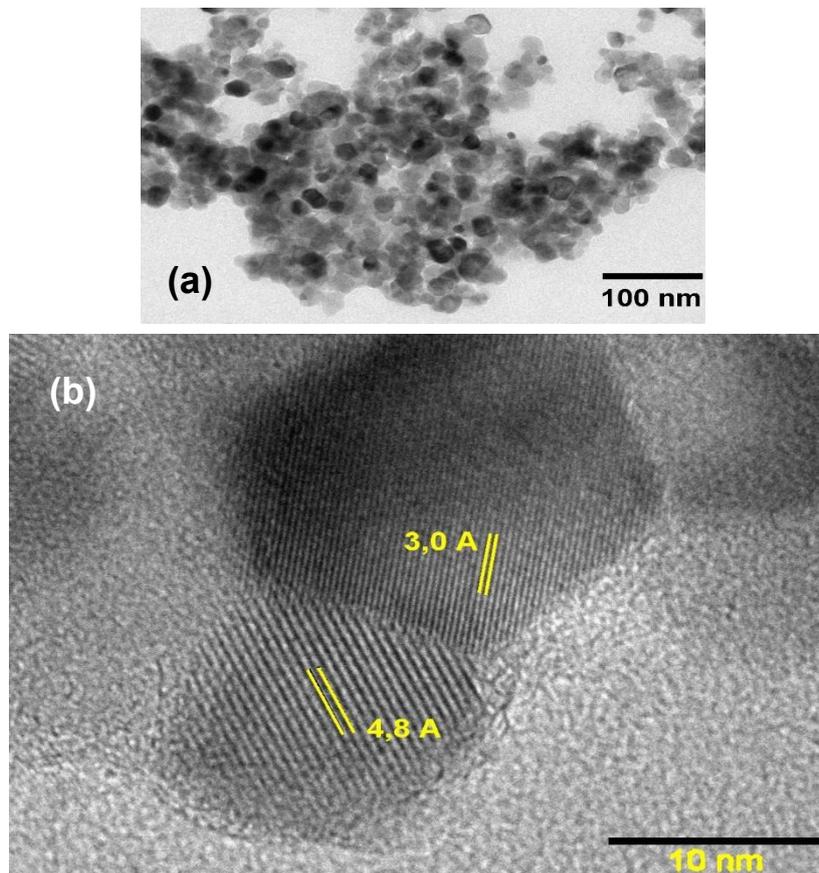


Fonte: Dados da pesquisa.

A dispersão de ferrita de cobalto também foi analisada por TEM, como ilustrado na Figura 16. Observou-se que o material é composto por nanopartículas com diâmetro inferior a 100 nm (Figura 16a). Além disso, a imagem apresenta alguns pontos centrais de empacotamento mais intensos devido a aglomeração dentro da matriz polimérica de PAH. Ressalta-se que nem todos os pontos mais intensos estão relacionados com o empacotamento das nanopartículas, mas sim por possuírem a mesma orientação do feixe de elétrons. Em geral, as NPs apresentam formas que se assemelham a esferas, mas também é possível encontrar partículas facetadas. O surgimento de tais estruturas facetadas deve estar relacionado com o mecanismo de crescimento das nanopartículas. O contraste observado na Figura 16a é devido a

difração dos elétrons, sendo que as partículas mais escuras estão mais orientadas com o feixe eletrônico incidido. A Figura 16b ilustra uma imagem de HRTEM de NPs de ferrita de cobalto, exibindo duas partículas de geometria hexagonal, em que uma delas possui distância interplanar de  $3,0 \text{ \AA}$ , que está relacionada com o conjunto de planos (220), e outra com distância interplanar de  $4,8 \text{ \AA}$ , referente ao conjunto de planos (111) do material. Nota-se que é comum que NPs aleatoriamente distribuídas sobre a grade para análise por TEM estejam em orientações distintas em imagens alta resolução.

Figura 16 – (a) Imagem de TEM ilustrando as NPs presentes no material analisado. (b) Imagem de alta resolução da figura (a).

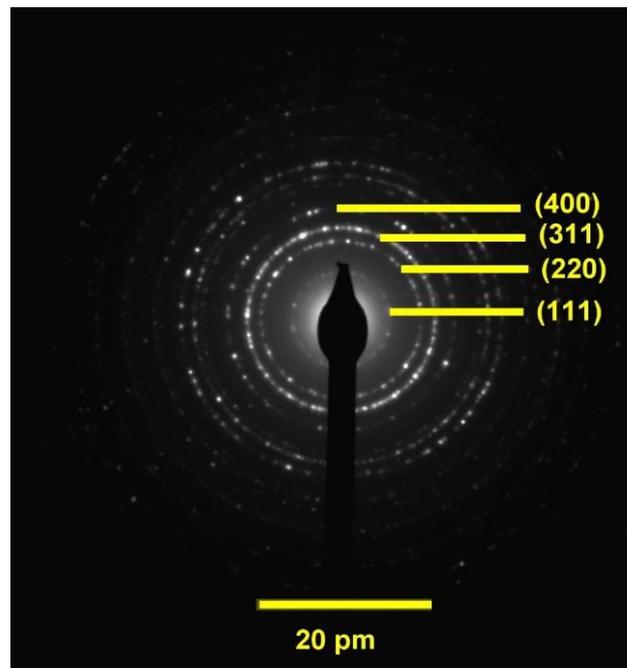


Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 17 ilustra o padrão de difração de elétrons (SAD) do material estudado. O padrão exibido é composto de anéis concêntricos típicos de materiais policristalinos, que está de acordo com a análise morfológica. A indexação do padrão de difração (em amarelo na imagem) mostrou que o material pode ser completamente

indexado como ferrita de cobalto (ficha JCSPD 22-1086), sendo o anel mais interno referente aos planos com distância interplanar de 4,8 Å (111) . Os outros anéis intensos indexados nesta figura são referentes aos planos com distância interplanar de 3,0 Å (220), 2,5 Å (311) e 2,1 Å (400). As análises por TEM mostram que o material não possui fases secundárias dentro do limite de detecção do SAD.

Figura 17 – Padrão de difração de elétrons das NPs da Figura 16a.



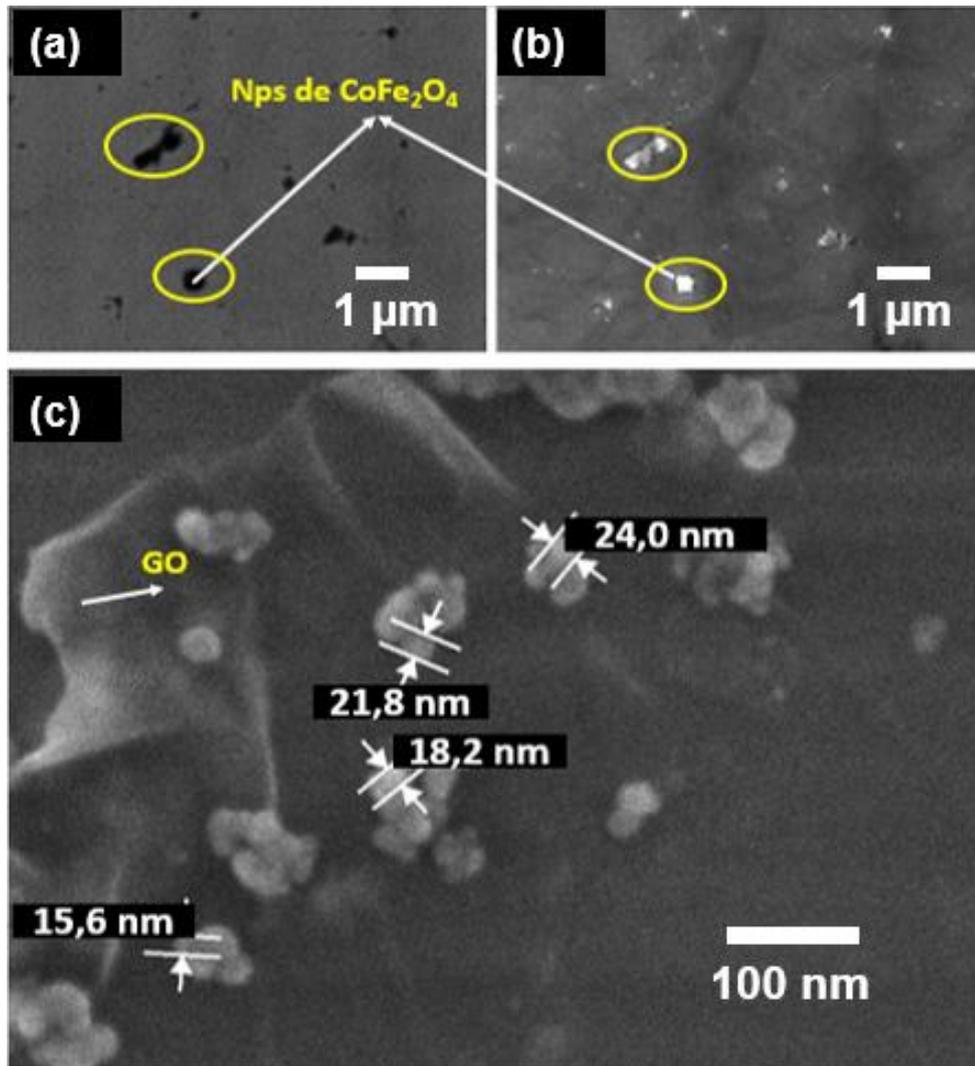
Fonte: Dados da pesquisa.

## 8.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES AUTOMONTADOS

A Figura 18 apresenta imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) realizadas por FEG-SEM do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>. Pelas imagens é possível observar a presença das ferritas distribuídas de forma heterogênea, com a presença ilhas contendo aglomerados maiores de nanopartículas sobre a superfície do filme. Isto pode ser atribuído a existência de aglomerados de NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na solução. Na Figura 18b, que apresenta uma imagem por BSE, é possível distinguir os aglomerados de NPs (regiões mais claras) sobre a matriz de PAH. O tamanho das NPs imobilizadas nos filmes são de em média de 20 nm, conforme mostrado na Figura 18c. Nota-se nas imagens que o GO está distribuído de

forma homogênea sobre toda a superfície do filme, inclusive recobrindo as NPs, como também mostrado na Figura 18c.

Figura 18 – (a) Imagem de FEG-SEM de elétrons secundários do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>. (b) Imagem de FEG-SEM de elétrons retroespalhados do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>. (c) Imagem em alta resolução do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>.

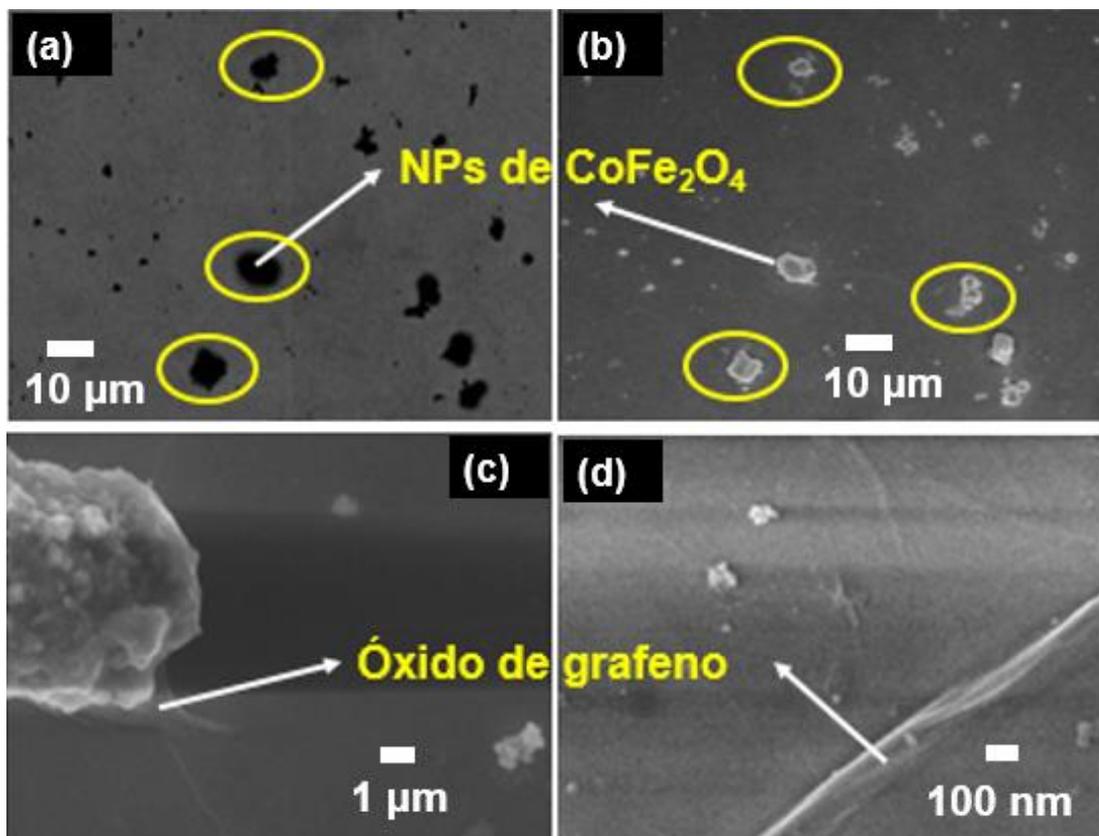


Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 19a apresenta imagens realizadas por FEG-SEM do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>. Assim como para o filme de 6 bicamadas, observou-se a formação de aglomerados de NPs sobre a superfície do filme, porém de tamanhos maiores (Figura 19a-b). Esse efeito pode estar associado a maior quantidade e empacotamento das camadas de PAH no filme, influenciando na morfologia do filme. Destaca-se também a distribuição regular do GO recobrindo as NPs e a superfície do

filme, como mostrado na Figura 19c-d. Esse contato direto entre as NPs e o GO dispostos em multicamadas pode levar a formação de nanoestruturas com características atrativas para seu uso como elemento sensorial, conforme será exibido nas próximas subseções.

Figura 19 – (a) Imagem de FEG-SEM do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>. (b) Imagens FEG-SEM de elétrons retroespalhados do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>. (c) Imagem em alta resolução do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub> mostrando as NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> envoltos por GO. (d) Imagem de alta resolução mostrando GO no filme.



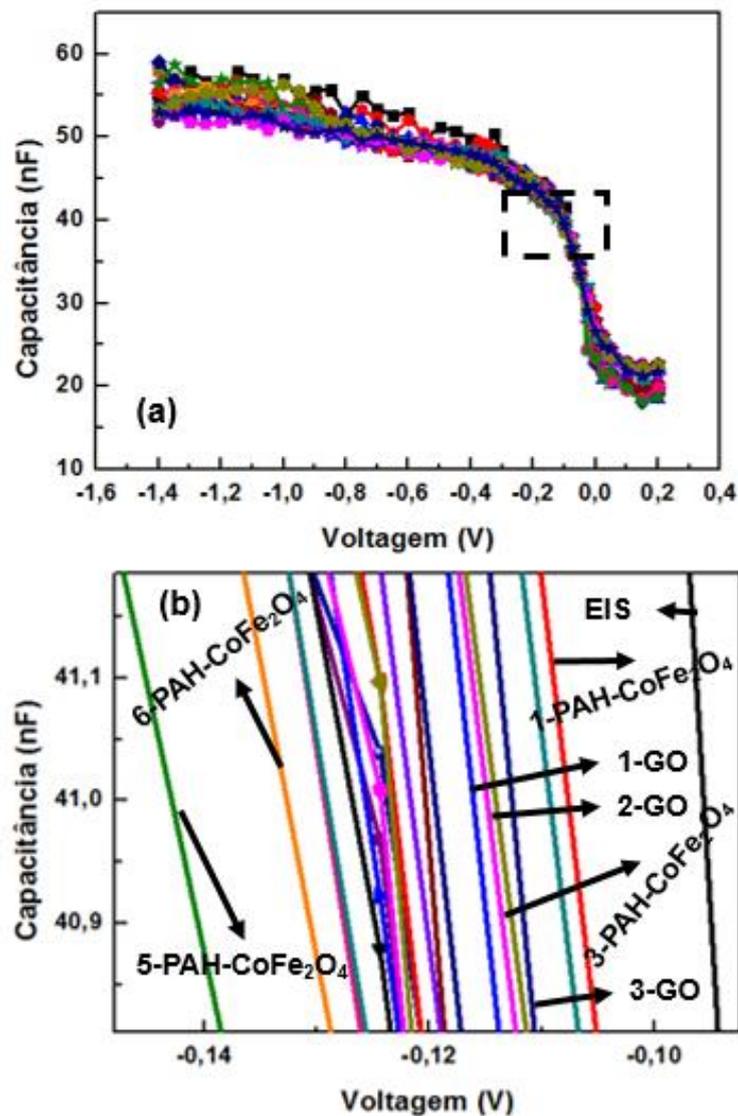
Fonte: Dados da pesquisa.

### 8.3. ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS CAMADAS DOS FILMES

Durante a preparação dos filmes sobre o chip EIS foi possível monitorar o crescimento de suas camadas. Devido às cargas opostas das soluções é possível analisar o potencial de interface de cada camada adsorvida sobre o chip durante a formação do filme (9,47,49). Chamamos esse tipo de análise de estudo de formação de camadas e foi realizada para todas as arquiteturas de filmes fabricados, conforme já indicado na Tabela 1.

A Figura 20a apresenta curvas de Capacitância/Voltagem (C/V) do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(0,5)</sub> para diferentes camadas, aplicando uma janela de potencial entre -1,4 V e 0,2 V. Na região de depleção, entre -0,2 V e 0 V, o potencial das curvas C/V são deslocados a cada adsorção das camadas de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO, como mostrado na região ampliada da Figura 20b. Observa-se que as camadas de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO causam o deslocamento alternado das curvas para potenciais mais negativos. Isso ocorre devido a diferença de potencial da interface sólido/líquido entre as cargas das soluções adsorvidas na superfície do chip. Além disso, o filme gera uma capacitância adicional em série à capacitância geométrica do EIS, assim a capacitância no modo de acumulação também é alterada, tendendo a diminuir o seu valor (Figura 20a). Resultados similares foram observados por SIQUEIRA JR. para o crescimento de filmes contendo dendrímeros e nanotubos de carbono (9).

Figura 20 – (a) Curva C/V no estudo de formação de camadas e (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (41 nF) do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(0,5)</sub>.

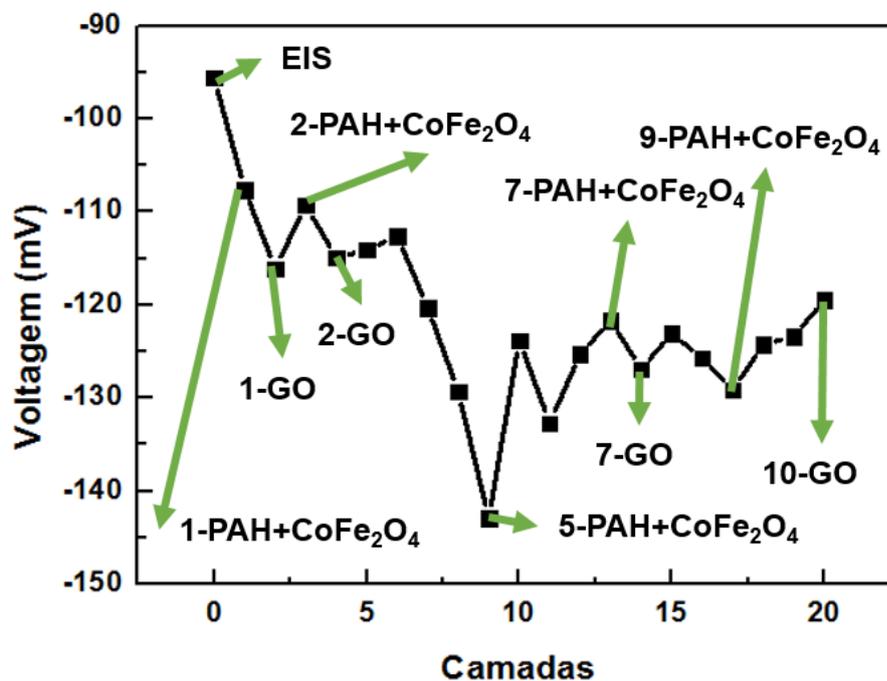


Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 21 ilustra a relação da variação de potencial na região de depleção das curvas C/V (41 nF) em função do número de camadas fabricadas. Foi observado uma variação alternada (na forma de zigue-zague) entre as camadas de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO até a terceira bicamada. Entre a quarta e a quinta bicamadas ocorre uma variação abrupta para potenciais menores, que pode estar relacionada ao reempacotamento das camadas de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na formação do filme. A partir da sexta bicamada notou-se novamente uma variação alternada de potenciais constante até a décima bicamada, indicando uma saturação na adsorção dos materiais na superfície do chip.

Ressalta-se que o estudo da formação de camadas foi realizado para os demais filmes preparados com diferentes arquiteturas e com concentrações diferentes de GO (seção 7.2). Em todos os filmes foi observado o mesmo perfil das curvas C/V apresentando variações na região de acumulação e deslocamentos de potencial alternados na região de depleção (entre 36-40 nF) de acordo com a camada do filme depositado. Também houve a tendência de saturação na adsorção dos materiais na superfície do chip a partir da sexta bicamada.

Figura 21 – Curva do potencial em função do número de camadas fabricadas do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(0,5)</sub>.

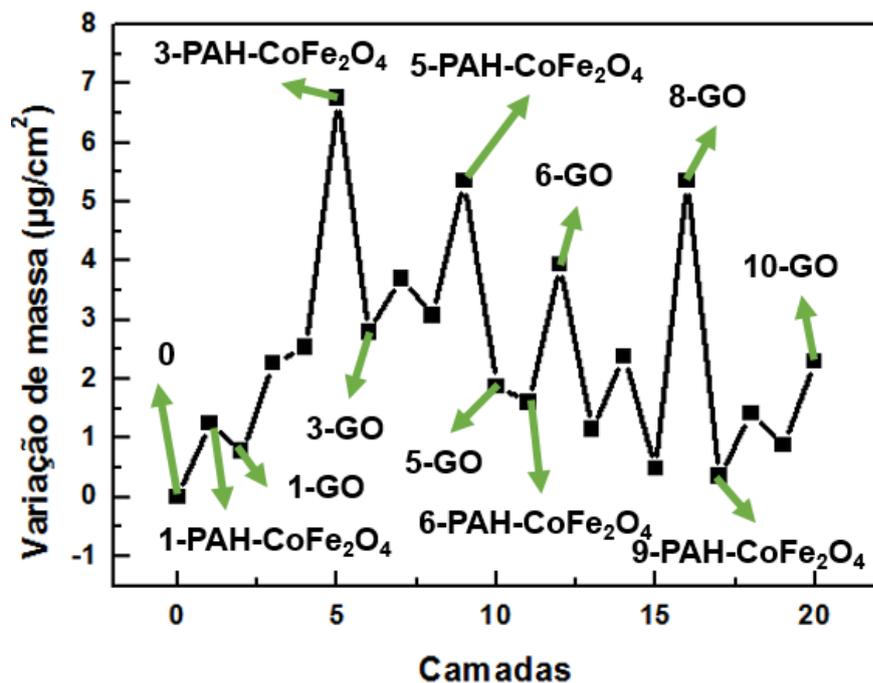


Fonte: Dados da pesquisa.

Destaca-se que o PAH e o GO-COOH podem ser considerados eletrólitos fracos, tais sofrem variação de ionização dependendo do pH (9). Desta forma, há uma dependência ao pH das soluções empregadas na formação dos filmes, pois para que ocorra a interação eletrostática é necessário que os materiais estejam carregados com cargas opostas. Isto justifica o ajuste para pH 4 das soluções de PAH e PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e para pH 8 da solução de GO. Ajustando o pH asseguramos que os materiais estarão carregados para promover a interação eletrostática necessária para a formação dos filmes automontados. Após a deposição das camadas não é para ter grupos amina e carboxílicos livres para interagir nas camadas ou multicamadas (9), levando à formação de um filme estável química e mecanicamente.

Posteriormente ao estudo de camadas pela técnica C/V foi feito o monitoramento do crescimento de camadas do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>0,5</sub> utilizando a microbalança de cristal de quartzo. A Figura 22 ilustra a variação da massa em função do número de camadas depositadas no cristal. Foi observado a predominância de uma variação alternada (zigue-zague) da massa depositada para cada camada, similar ao estudo realizado pela técnica C/V. Destaca-se as camadas 3-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 5-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 8-GO, que exibiram uma variação abrupta de adsorção de material no filme. Essa variação pode estar relacionada com o reempacotamento das camadas do filme decorrente da deposição heterogênea das camadas anteriores, devido ao recobrimento parcial das camadas sobre a superfície do filme. Este efeito é semelhante ao observado no estudo de camadas pela técnica C/V (Figura 21). Entre as bicamadas 5 e 8 ocorre uma alternância constante de adsorção de massa entre PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO, em comparação com os outros intervalos de camadas. Isso que pode indicar que para esse intervalo a adsorção do material (camadas) está ocorrendo de forma mais regular e homogênea. Esse efeito também foi observado para o mesmo intervalo de camadas nas medidas C/V.

Figura 22 – Curva da variação de massa em função do número de camadas fabricadas do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(0,5)</sub>.



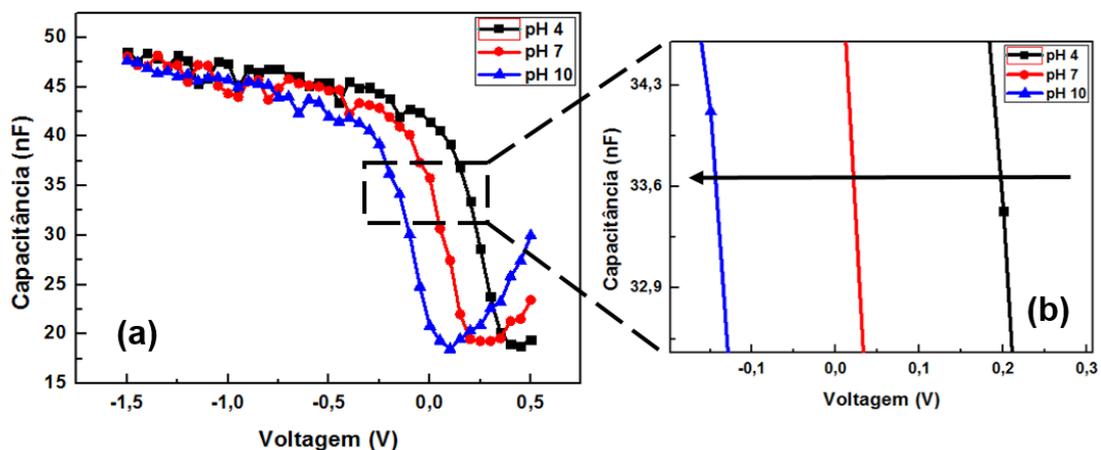
Fonte: Dados da pesquisa.

## 8.4. DETECÇÃO DE pH

A presença da camada de óxido metálico ( $Ta_2O_5$ ) na estrutura do dispositivo EIS permite que os chips sejam sensíveis à variação de íons, permitindo realizar um estudo da variação de pH entre os chips com e sem filme.

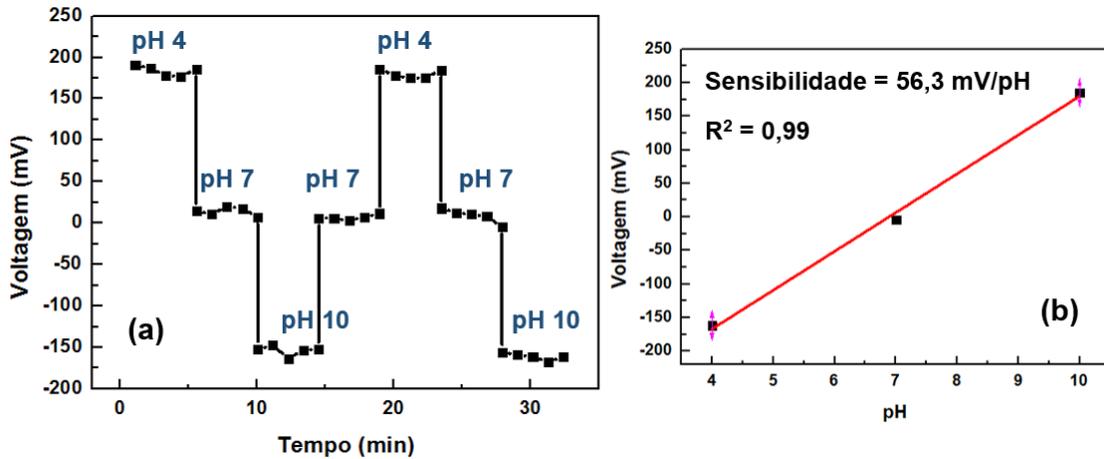
A Figura 23a ilustra a medida C/V do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> para detecção de pH. Observamos na região de ponto de trabalho na depleção (Figura 23b) o deslocamento de potencial para valores negativos conforme o aumento do pH, o que indica uma orientação do tipo de íon a ser detectado ( $H^+$  ou  $OH^-$ ). As detecções de pH também foram realizadas por meio de medidas ConCap (Figura 24a), revelando que o sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> possui boa estabilidade de sinal para cada pH e pequena histerese (ca. 2,7 mV) em pH 7. A Figura 24b mostra a curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>, apresentando uma sensibilidade de 56,3 mV/pH  $\pm$  0,8 mV e R<sup>2</sup> igual a 0,99. Esse valor de sensibilidade é semelhante ao do sensor EIS sem modificação (56,7 mV/pH  $\pm$  1,3 mV), como mostrado nas Figuras 25a e 25b, indicando que o filme não interfere na sensibilidade do chip. Essa característica pode estar associada à morfologia do filme com área de superfície rugosa e porosa que pode permitir a difusão de íons entre as camadas do filme até a camada do chip. Assim, essa arquitetura pode ser utilizada como sensor em sistemas que ocorrem variação de pH sem a perda de sensibilidade em relação ao dispositivo puro.

Figura 23 – (a) Curva C/V na detecção de pH e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (34 nF) para o filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>.



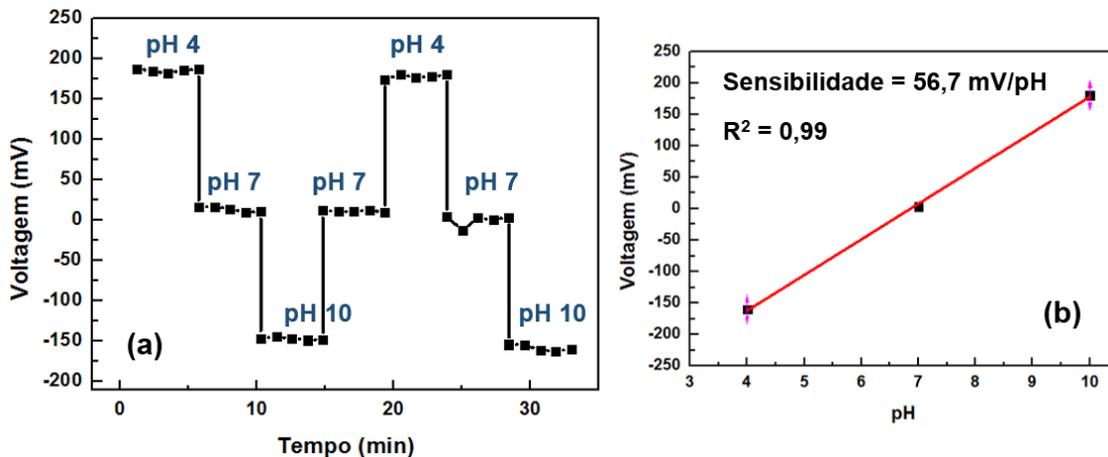
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 24 – Curva (a) ConCap para a detecção de pH do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> e (b) sua curva de calibração.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 25 – Curva (a) ConCap para a detecção de pH do sensor EIS e (b) sua curva de calibração.



Fonte: Dados da pesquisa.

Importante ressaltar que os testes de detecção de pH foram realizados para todos os filmes, os quais continham 6 e 10 bicamadas e diferentes concentrações de GO. A Tabela 2 sumariza os resultados das medidas ConCap de cada sensor caracterizado. Os filmes contendo as ferritas exibiram sensibilidades com menor erro e maiores valores de R<sup>2</sup> que podem ser atribuídos a melhor estabilidade do sinal do filme observado pelas suas curvas ConCap. Dentre os filmes com diferentes bicamadas e diferentes concentrações de óxido grafeno, pôde-se observar que a sensibilidade ao pH foi maior para os filmes com 6 e 10 bicamadas que possuem ferritas e com concentração de 0,5 mg/mL de GO. Tais resultados demonstram a

influência das NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> assim como da concentração de GO na fabricação de filmes mais sensíveis ao pH. Além disso, os resultados corroboram com os dados do estudo de formação das camadas em que foi observado que o número adequado de bicamadas para essa arquitetura é de 6 a 10 bicamadas.

Tabela 2: Filmes fabricados e seus valores de ponto de trabalho, sensibilidade, R<sup>2</sup> e histerese.

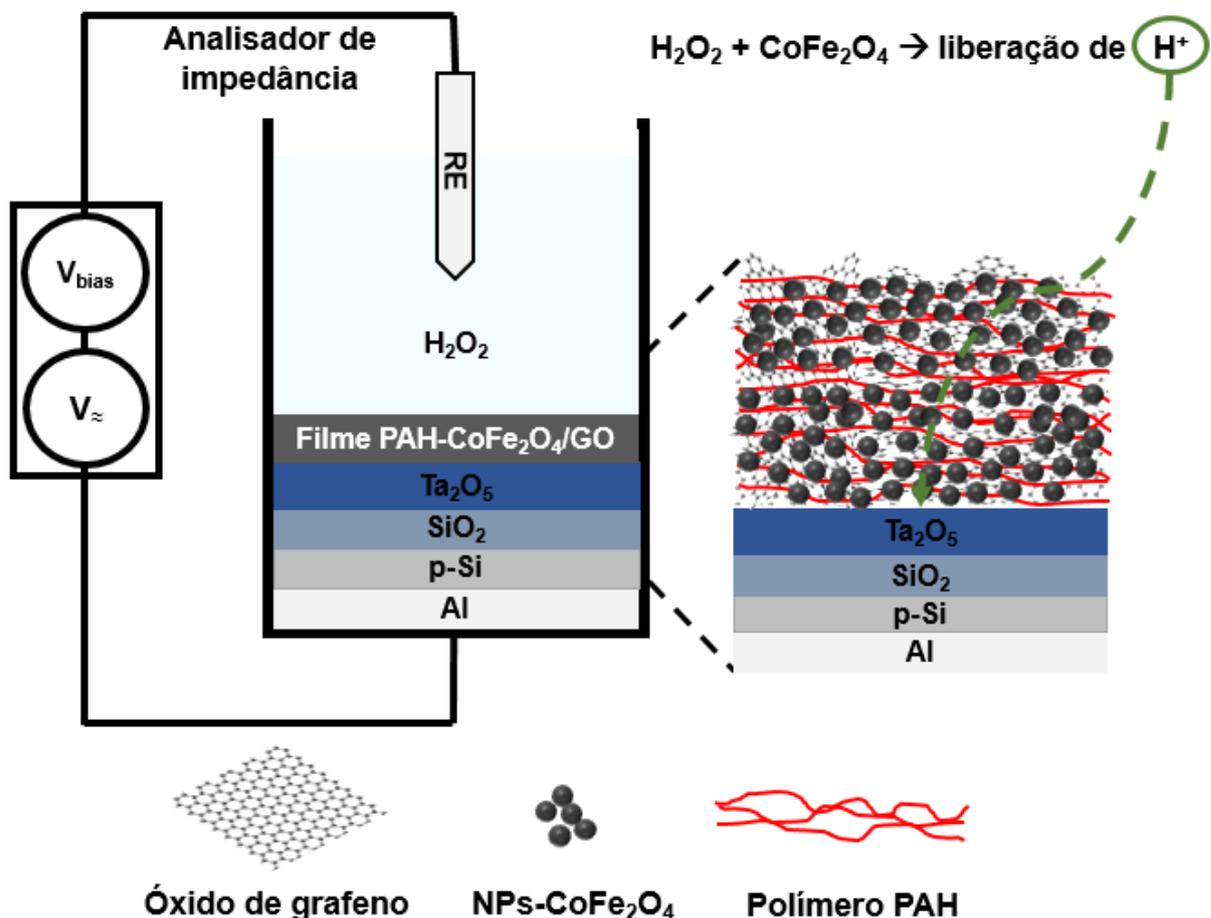
<b>Sensores</b>	<b>Ponto de trabalho (nF)</b>	<b>Sensibilidade (mV/pH) e desvio padrão (mV)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Histerese (mV)</b>
<i>EIS</i>	30	56,7 ±1,3	0,99	-12,7
<i>PAH/GO<sub>(6bi/0,1)</sub></i>	34	51,7 ±0,5	0,99	-3,2
<i>PAH/GO<sub>(6bi/0,5)</sub></i>	34	57,3 ±0,9	0,99	-2,7
<i>PAH/GO<sub>(6bi/1)</sub></i>	35	55,5 ±4,5	0,97	-5,3
<i>PAH/GO<sub>(10bi/0,1)</sub></i>	33	42,7 ±7,3	0,89	-2,3
<i>PAH/GO<sub>(10bi/0,5)</sub></i>	35	51,4 ±2,4	0,99	-7,8
<i>PAH/GO<sub>(10bi/1)</sub></i>	35	53 ±2,4	0,99	-6,0
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,1)</sub></i>	35	51,2 ±1,0	0,99	-6,1
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub></i>	33	56,3 ±0,9	0,99	-2,7
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/1)</sub></i>	35	52,7 ±0,3	0,99	-6,2
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,1)</sub></i>	37	49,3 ±0,5	0,99	-9,1
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub></i>	35	53,2 ±0,5	0,99	-0,8
<i>PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/1)</sub></i>	35	52,7 ±0,0	0,99	-8,2

Fonte: Dados da pesquisa.

## 8.5. DETECÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A melhor sensibilidade exibida pelos filmes, EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> e EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>, pode ser associado a melhor afinidade das ferritas com os íons das soluções (51). Além disso, a presença das ferritas na arquitetura do filme pode levar à alteração da morfologia, aumentando a sua área superficial, o que pode facilitar a permeação dos íons até a superfície do chip (veja a subseção 8.2). Essas características são importantes para otimizar o estudo de fabricação de nanoestruturas que visam ser aplicadas como unidades de sensor. Logo, os chips EIS modificados com os filmes nanoestruturados foram aplicados na detecção de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A figura 26 mostra uma representação esquemática do sistema de detecção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO.

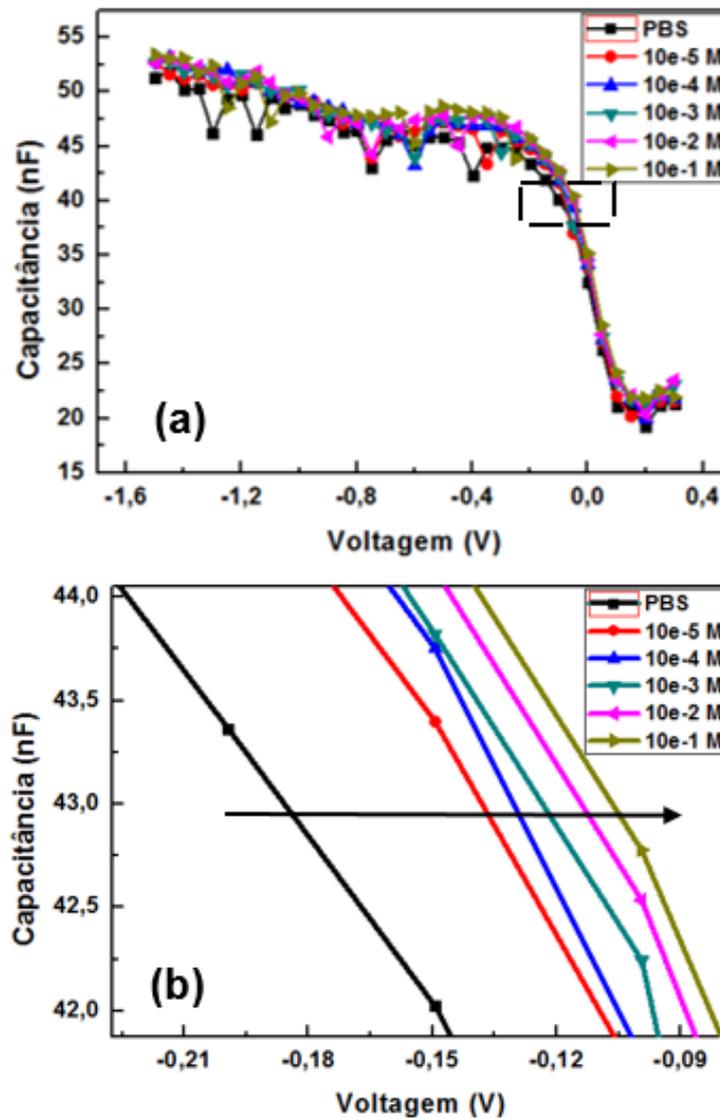
Figura 26 – Representação esquemática do princípio de operação do sensor EIS modificado com o filme EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO na detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: O autor, 2016.

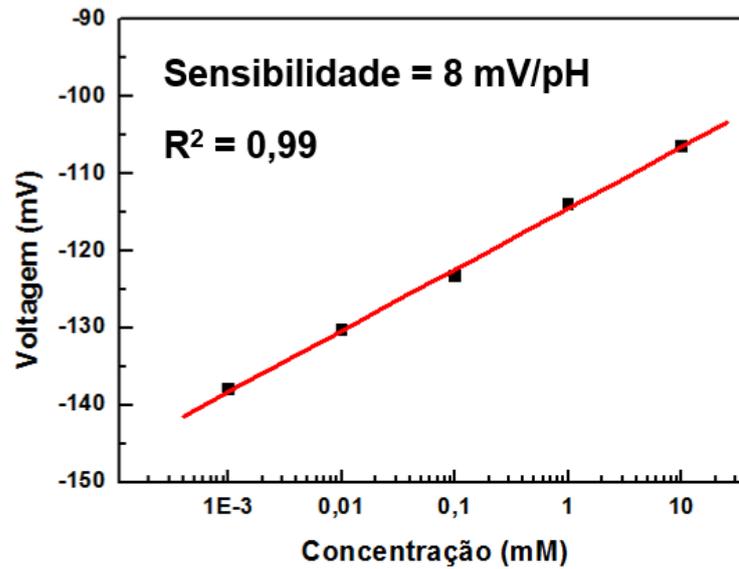
A Figura 27a mostra a medida C/V do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> para detecção de peróxido de hidrogênio. Observamos na região de ponto de trabalho da depleção, na Figura 27b, o deslocamento para potenciais maiores, conforme o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este efeito está de acordo com a orientação do deslocamento da curva C/V como observado na subseção de detecção de pH. Foram retirados os valores de potencial na região de ponto de trabalho na depleção (43 nF), e a partir desses valores foi feita a curva de calibração do sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> (Figura 28), apresentando uma sensibilidade de 7,93 mV/década  $\pm 0,2$  mV e R<sup>2</sup> igual a 0,99.

Figura 27 – (a) Curva C/V na detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (43 nF) do filme EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>.



Fonte: Dados da pesquisa.

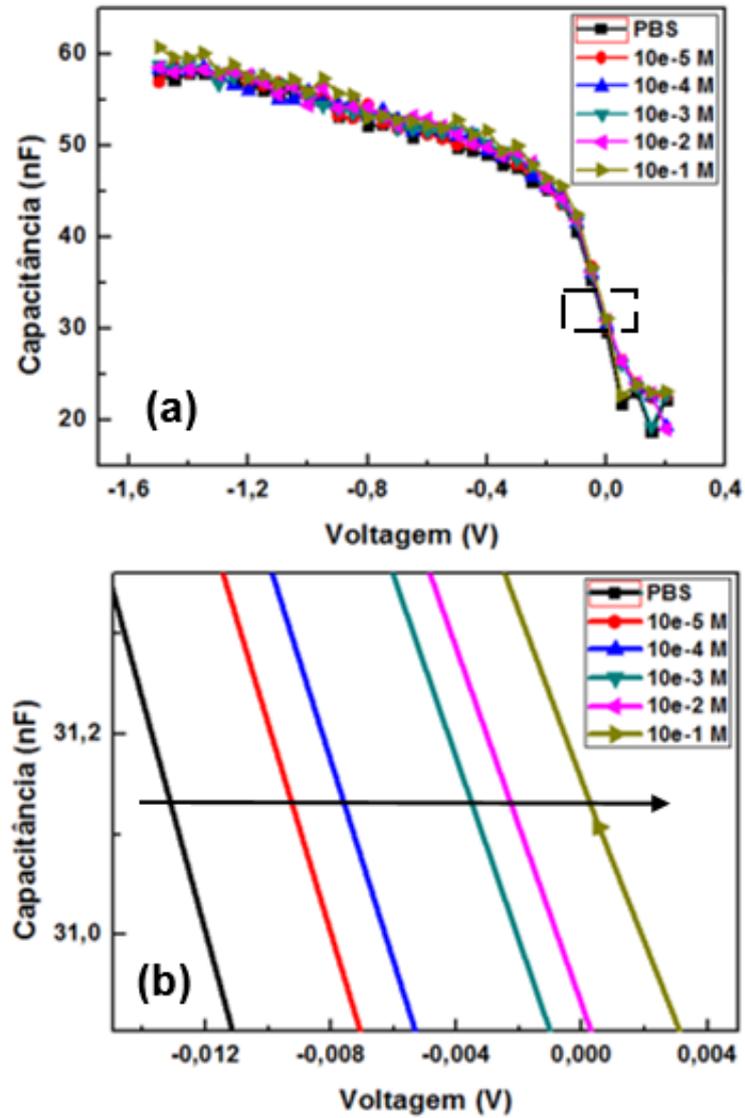
Figura 28 – Curva de calibração na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

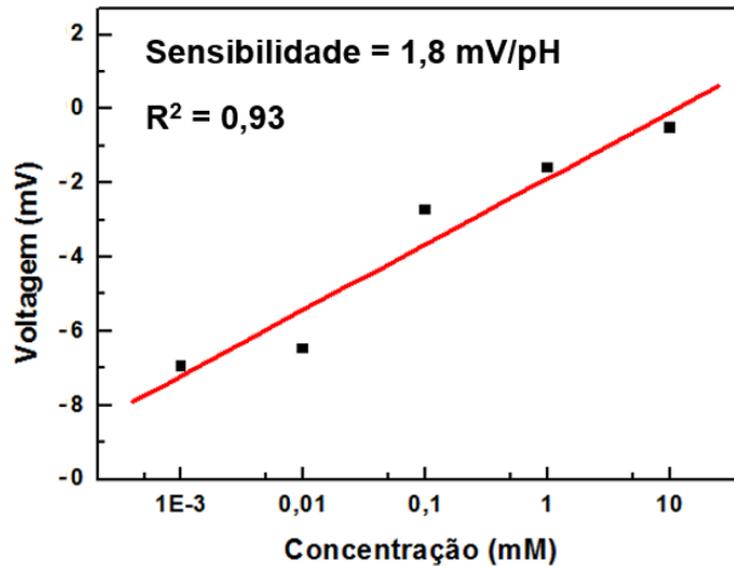
O filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  também foi utilizado para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como mostrado na Figura 29a. Conforme o esperado, o potencial da região de depleção também foi deslocado para valores maiores com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 29b). Pela curva de calibração, mostrada na Figura 30, para o filme com 10 bicamadas a sensibilidade ao peróxido foi de 1,8 mV/década  $\pm 0,3$  mV.

Figura 29 – (a) Curva C/V na detecção de  $H_2O_2$  e a (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (31 nF) do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 30 – Curva de calibração na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  da arquitetura EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$ .

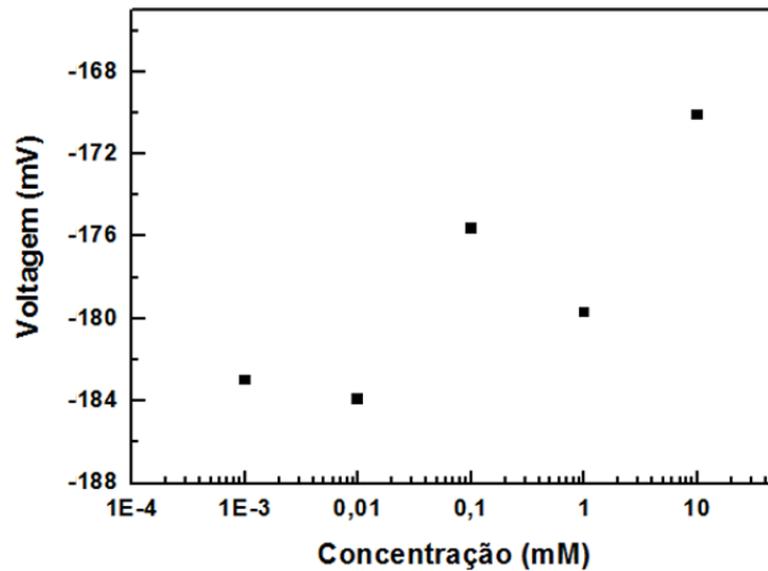


Fonte: Dados da pesquisa.

Para ambos os filmes as curvas C/V e ConCap mostram que a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre através da liberação de íons  $\text{H}^+$ , uma vez que o aumento da concentração gera um aumento do potencial do sinal de resposta do sensor. A maior sensibilidade ao peróxido exibido pelo filme com 6 bicamadas em relação ao de 10 bicamadas pode estar associado a quantidade de material polimérico no filme. Uma maior quantidade de polímero pode tornar o filme mais espesso e compactado, atrapalhando a difusão de íons até superfície do chip gerando sinais de resposta menores. Tais resultados demonstram a importância de estudar a formação de filmes com quantidade de bicamadas adequadas para obter sensores com propriedades melhoradas.

Importante ressaltar que os filmes sem a presença das NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não apresentaram sinais de resposta estáveis, pois não foram sensíveis e seletivos para todas as concentrações de soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas na detecção. Os chips sem filme também não foram sensíveis e seletivos na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como mostrado pela curva de calibração da Figura 31. Esses resultados mostram que a variação de potencial de interface que ocorre entre o analito e o filme é causado pelo efeito catalítico das NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre o peróxido de hidrogênio.

Figura 31 – Gráfico de potencial em função da concentração na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do sensor EIS sem modificação.

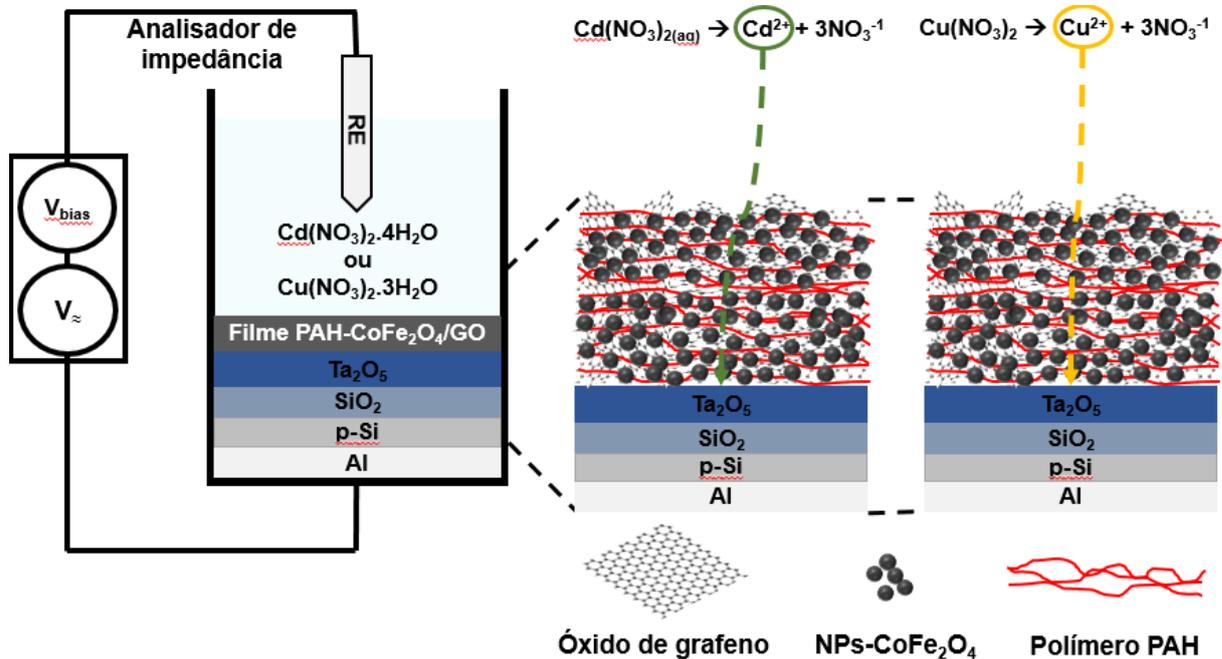


Fonte: Dados da pesquisa.

## 8.6. DETECÇÃO DE ÍONS $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$

Os sensores EIS modificados com filme automontado também foram empregados na detecção de metais pesados para íons de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Com base nos resultados apresentados no estudo de bicamadas e de detecção de pH, para as detecções destes metais pesados utilizamos os sensores contendo 6 e 10 bicamadas do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  preparados com uma solução de GO de 0,5 mg/mL. Foi verificada a resposta do sensor em relação às mudanças do aumento da concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  sobre a interface chip/analito, variando as concentrações das soluções desses íons de 1 ppm até 100 ppm. A Figura 32 mostra uma representação esquemática do sistema de detecção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ , assim como a reação de dissociação dos sais  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  utilizados no experimento.

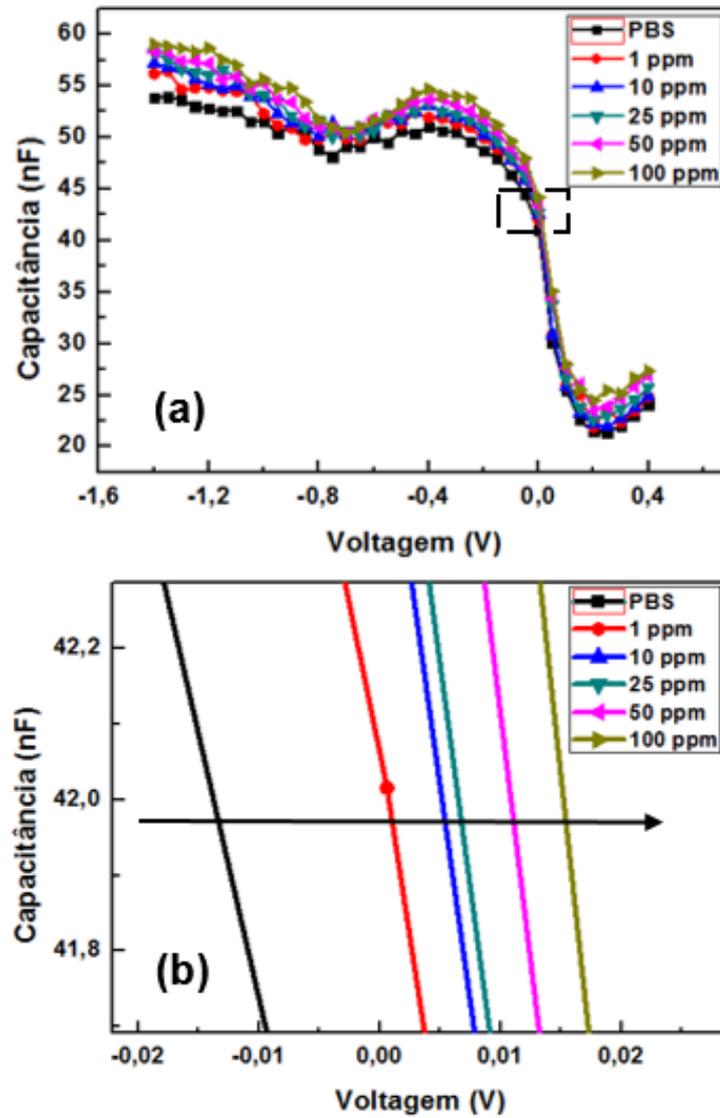
Figura 32 – Representação esquemática do princípio de operação do sensor EIS modificado com o filme EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO na detecção dos íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>.



Fonte: O autor, 2016.

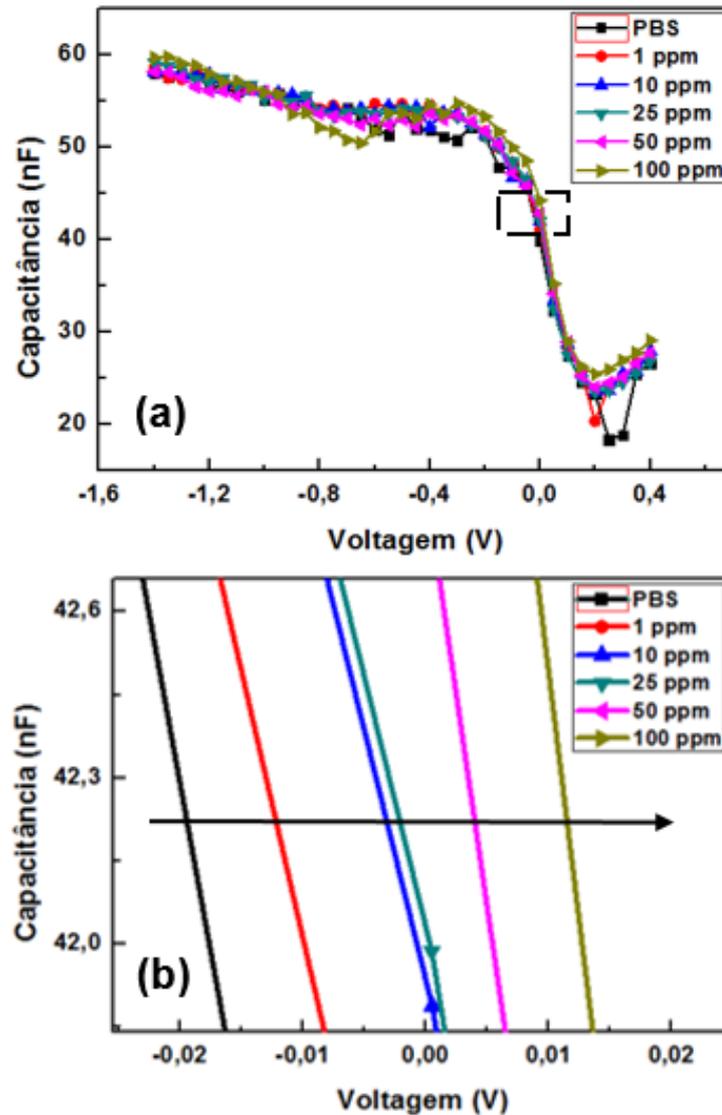
As Figuras 33a e 34a exibem as medidas C/V do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> para detecção de íons de cádmio (Cd<sup>2+</sup>) e cobre (Cu<sup>2+</sup>), respectivamente, em diferentes concentrações. Observamos o deslocamento das curvas C/V na região de *flat band* (depleção) em 42 nF para potenciais maiores conforme o aumento da concentração das soluções de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, como ilustrado nas Figuras 33b e 34b, respectivamente. Nota-se que o deslocamento das curvas de ambas as figuras aponta para um aumento do potencial de *flat band* como sinal de resposta, estando de acordo com os resultados observados na subseção de detecção de pH devido à maior concentração de íons positivos sobre a superfície do chip sensor. Embora o deslocamento do potencial de *flat band* seja da ordem de microvolts, destacamos a separação sequencial das curvas C/V como sinal de resposta mesmo para baixas concentrações dos íons. Tais características indicam a alta sensibilidade e estabilidade do sinal do sensor com filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub>.

Figura 33 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) ampliação na região de depleção (42 nF) do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$ .



Fonte: Dados da pesquisa

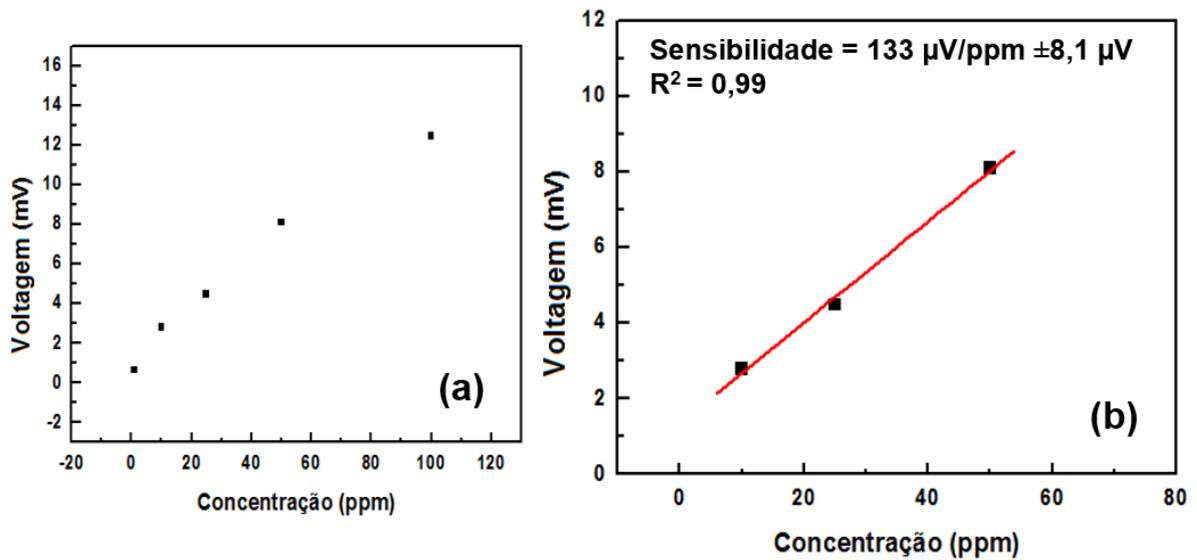
Figura 34 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) ampliação na região de depleção (42 nF) do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

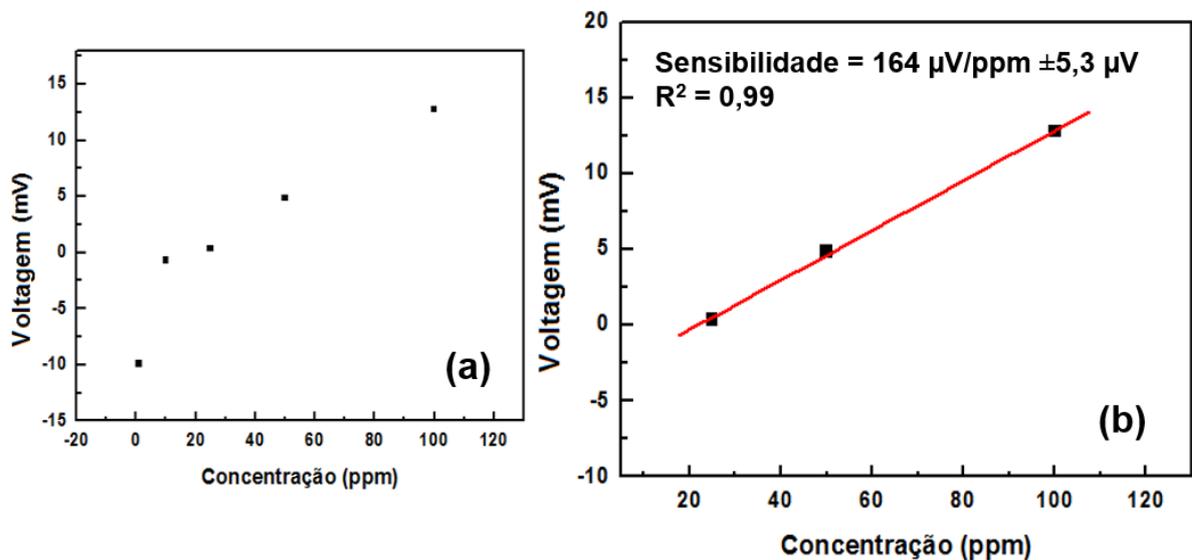
As Figuras 35a e 36a mostram as curvas analíticas e as curvas de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. A melhor faixa linear para o  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 35b) foi de 10 a 50 ppm, enquanto para o  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 36b) foi de 25 a 100 ppm. As sensibilidades para detectar os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram, respectivamente,  $133 \mu\text{V}/\text{ppm} \pm 8,1 \mu\text{V}$  ( $R^2 = 0,99$ ) e  $164 \mu\text{V}/\text{ppm} \pm 5,3 \mu\text{V}$  ( $R^2 = 0,99$ ).

Figura 35 – (a) Curva analítica para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 36 – (a) Curva analítica para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$ .

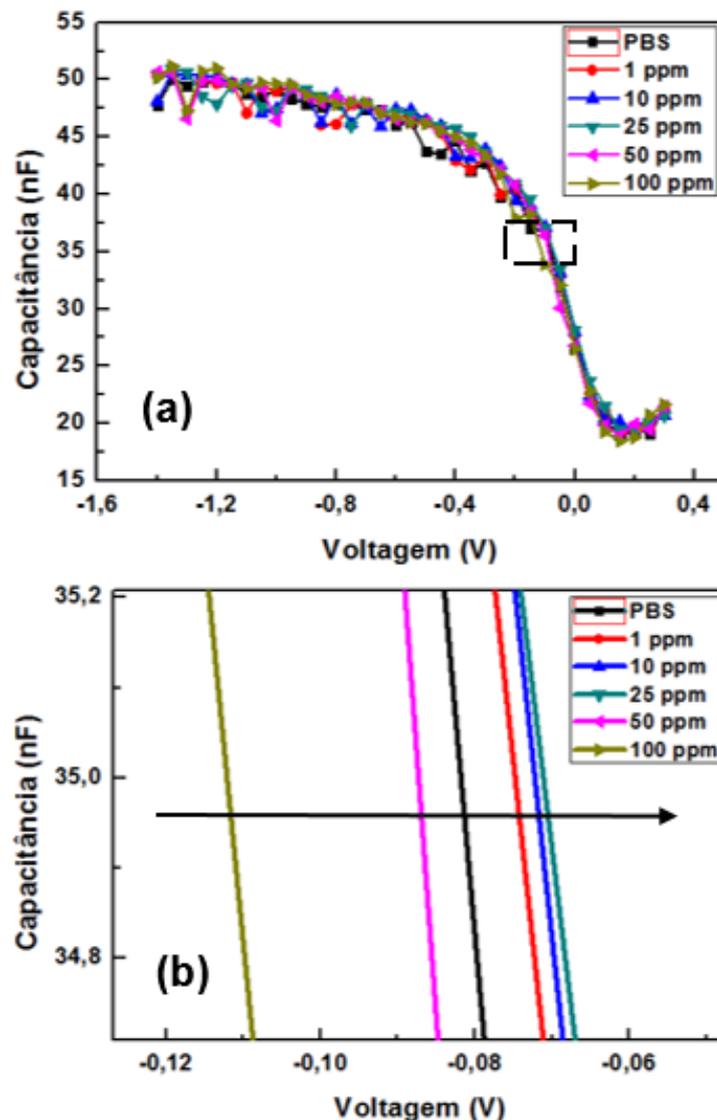


Fonte: Dados da pesquisa.

O procedimento de detecção dos metais pesados foi repetido da mesma forma para os sensores contendo 10 bicamadas do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ , usando solução de GO a 0,5 mg/mL. As Figuras 37a e 38a mostram as medidas C/V do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  para detecção de íons de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ),

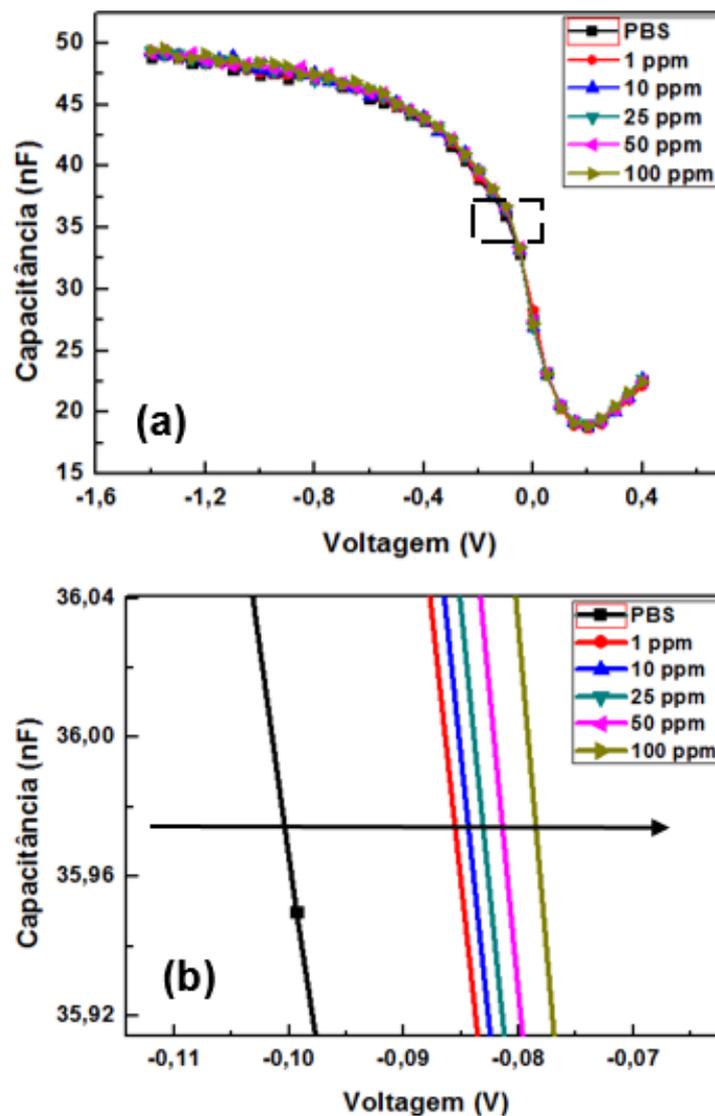
respectivamente, em diferentes concentrações. De forma semelhante ao filme com 6 bicamadas, observamos o deslocamento das curvas  $C/V$  na região de *flat band* (depleção) para potenciais maiores conforme o aumento da concentração das soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  (35 nF) e  $\text{Cu}^{2+}$  (36 nF), como mostrado nas Figuras 37b e 38b, respectivamente. Na Figura 37b, nota-se que não houve uma separação sequencial entre as curvas  $C/V$  para maiores concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$ , no entanto, para a detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 38b) tal separação pôde ser observada. Ademais, as curvas  $C/V$  para filmes com 10 bicamadas apresentaram sinais de resposta estáveis e sensíveis para baixas concentrações.

Figura 37 – (a) Curva  $C/V$  na detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) ampliação na região de depleção (35 nF) do filme  $\text{PAH-CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 38 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) ampliação na região de depleção (36 nF) do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$ .

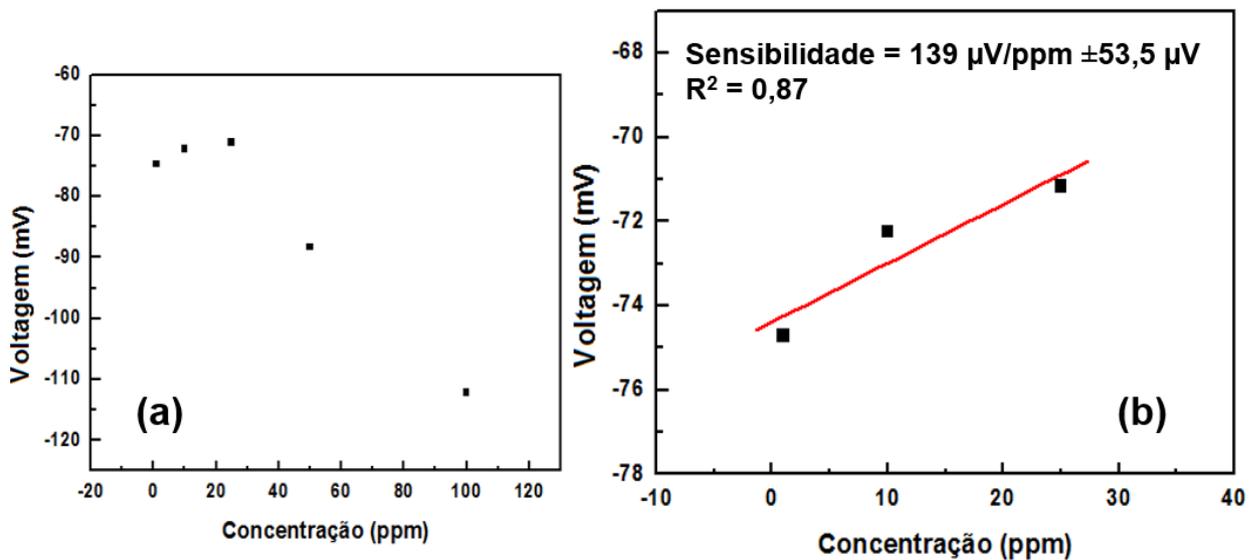


Fonte: Dados da pesquisa.

As Figuras 39a e 40a mostram as curvas analíticas e as curvas de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Devido ao sinal não sequencial para maiores concentrações, a melhor faixa linear para o  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 39b) foi restrita entre 1-25 ppm, enquanto para o e para o  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 40b) foi entre 1-50 ppm. As sensibilidades para detectar os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram, respectivamente,  $140 \mu\text{V}/\text{ppm} \pm 53,5 \mu\text{V}$  ( $R^2 = 0,87$ ) e  $65,6 \mu\text{V}/\text{ppm} \pm 4,2 \mu\text{V}$  ( $R^2 = 0,99$ ). Comparando esses valores aos obtidos para os sensores contendo 6 bicamadas, nota-se que o filme com menor quantidade de bicamadas possui maior sensibilidade para a detecção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Isso demonstra que

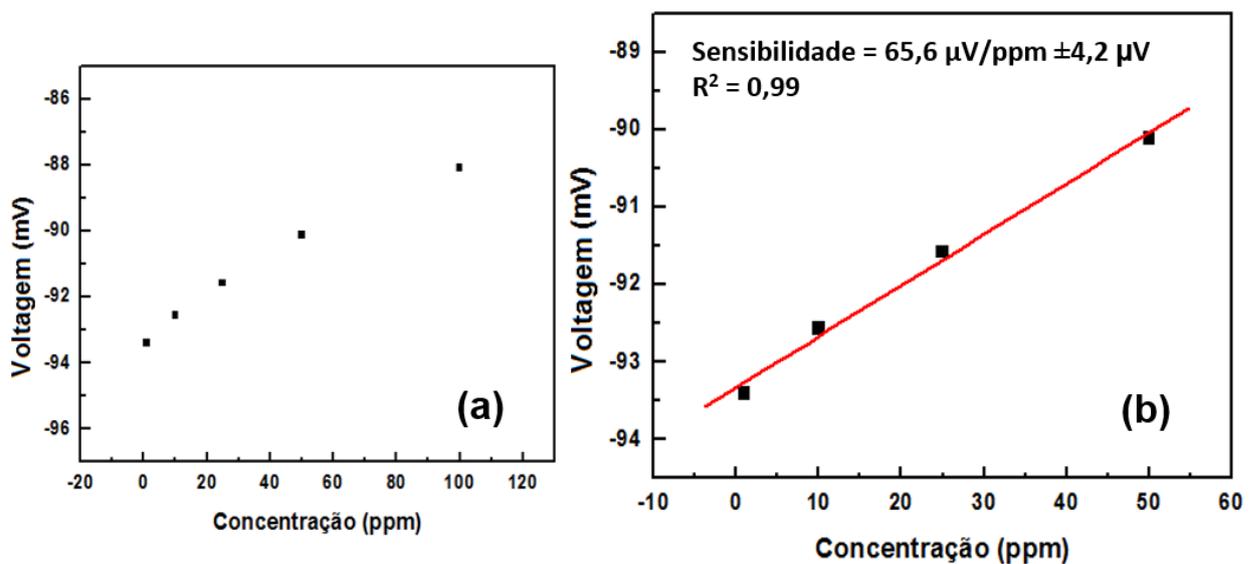
há uma influência direta da arquitetura do filme automontado sobre as propriedades de sensoriamento do chip modificado. Destaca-se também que esse resultado corrobora com observado para detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que também exibiu maior sensibilidade para o sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$  com 6 bicamadas.

Figura 39 – (a) Curva analítica para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 40 – (a) Curva analítica para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) curva de calibração do sensor EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$ .

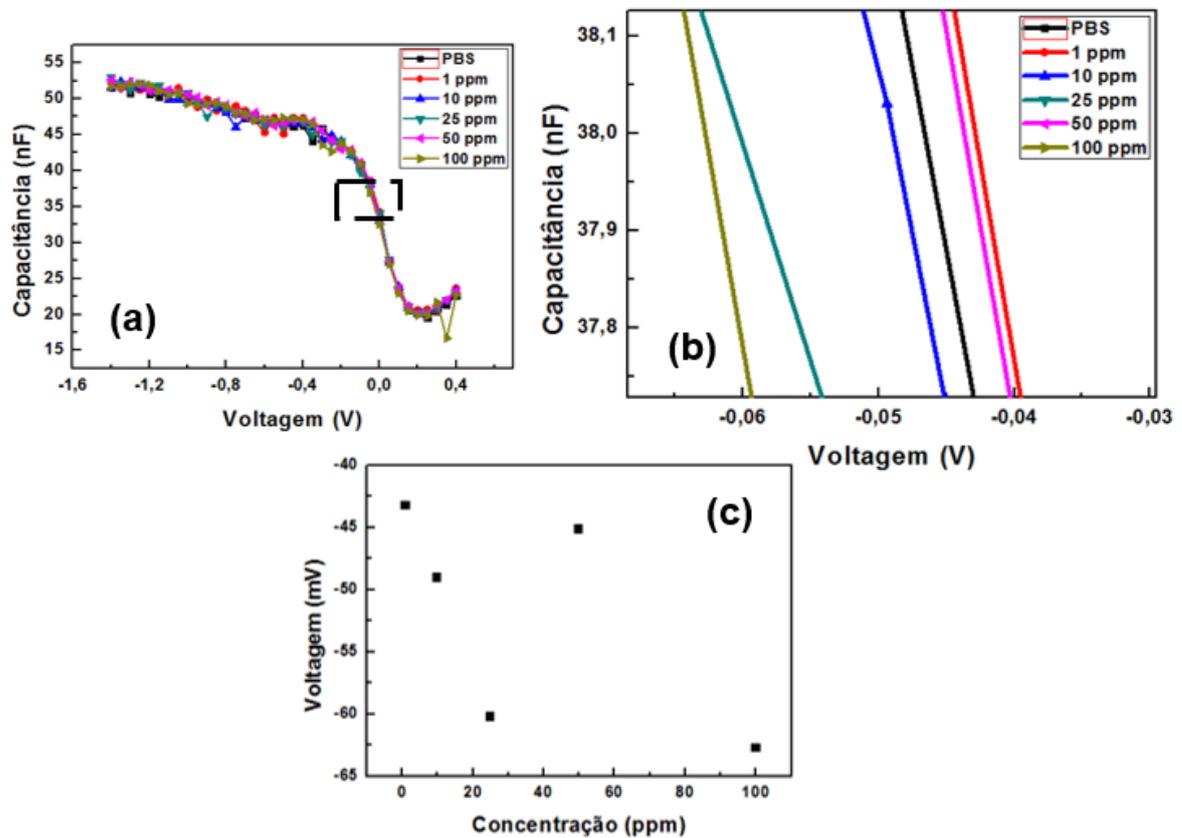


Fonte: Dados da pesquisa.

A influência do número de bicamadas pode ser relacionada à maior quantidade de material presente no filme com 10 bicamadas, que pode dificultar a permeação dos íons até a superfície do chip. Além disso, a quantidade maior de polímero (PAH) no filme pode causar um recobrimento mais espesso das NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, diminuindo assim os sítios ativos sobre a superfície do filme. Em paralelo, a diminuição da sensibilidade para os filmes de 10 bicamadas pode também ser associada ao aumento da aglomeração das ferritas no filme, causando uma diminuição da área superficial do filme e, conseqüentemente, levando à diminuição da ação catalítica da ferrita na detecção dos íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Esta última característica é condizente com as imagens de FEG-SEM, conforme mostrado nas Figuras e 18 e 19.

De forma a investigar a influência da arquitetura do filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO sobre as propriedades do sensor, preparamos filmes contendo as Nps-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e o GO em arquiteturas separadas. Desta forma, com as arquiteturas: PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PSS<sub>(6bi)</sub>, PAH/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> e chip EIS sem filme. A figura 41a mostra curvas C/V de detecção de Cd<sup>2+</sup> para sensores com filmes de arquitetura EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PSS<sub>(6bi)</sub>. Neste, o GO foi substituído pelo polieletrólito poliestireno sulfônico (PSS), foi preparado na mesma concentração (0,5 mg/mL) e mesmo pH 8,0. Observando a Figura 41b, a região de *flat band* (38 nF) exhibe curvas C/V que não foram sequencias ao aumento da concentração dos íons Cd<sup>2+</sup>, levando a sinais de resposta sem padrão definido, como mostrado na curva analítica da Figura 41c. Seguindo o mesmo processo, o sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PSS<sub>(6bi)</sub> foi também utilizado na detecção de Cu<sup>2+</sup> e os resultados foram similares, ou seja, sem um padrão de resposta sequencial.

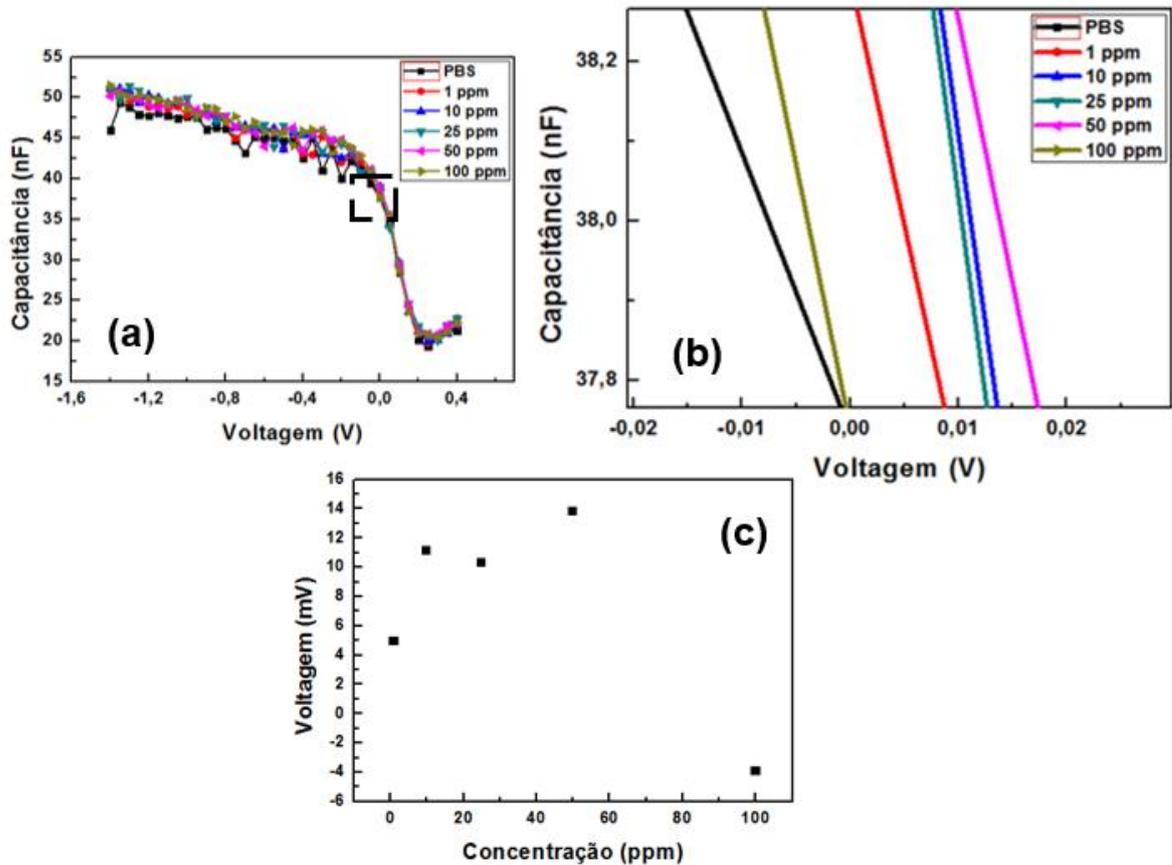
Figura 41 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ , (b) ampliação na região de depleção no valor do ponto de trabalho (38 nF) do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /PSS<sub>(6bi)</sub> e o (c) curva analítica para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 42a mostra curvas C/V de detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  para sensores com filmes de arquitetura EIS-PAH/ $\text{GO}_{(6bi/0,5)}$  sem conter as NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Semelhantemente à Figura 41b, a região ampliada de *flat band* (38 nF) exibida na Figura 42b exibe curvas C/V que não foram sequencias ao aumento da concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ , apresentando sinais de resposta sem padrão definido, como mostrado na curva analítica da Figura 42c. Da mesma forma, esse sensor não apresentou padrão de resposta sequencial na detecção de  $\text{Cu}^{2+}$ .

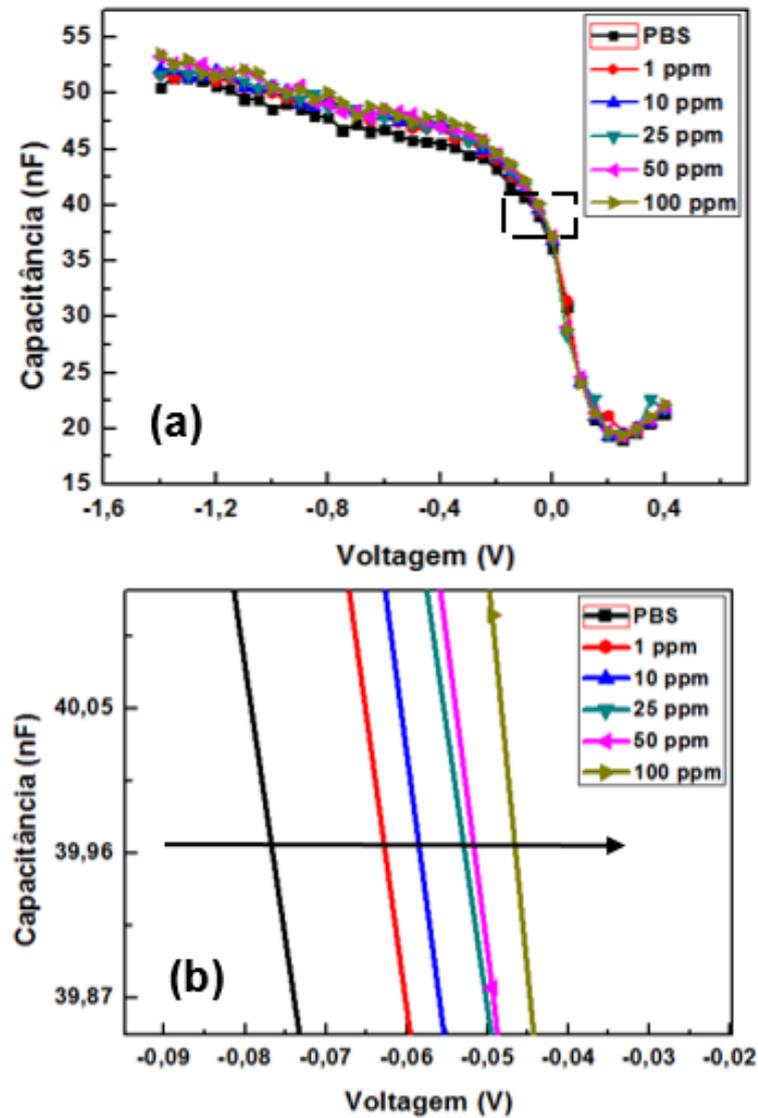
Figura 42 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ , (b) ampliação na região de depleção (38 nF) do filme PAH/ $\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$  e (c) curva analítica para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Por fim, a Figura 43a exibe curvas C/V de detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  para sensores sem qualquer tipo de filme. Diferentemente dos últimos dois filmes descritos (Figuras 41 e 42), o sensor EIS foi sensível à detecção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Na Figura 43b observamos na região ampliada de *flat band* (40 nF) que o sensor apresenta sinais de resposta com curvas sequenciais ao aumento da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ .

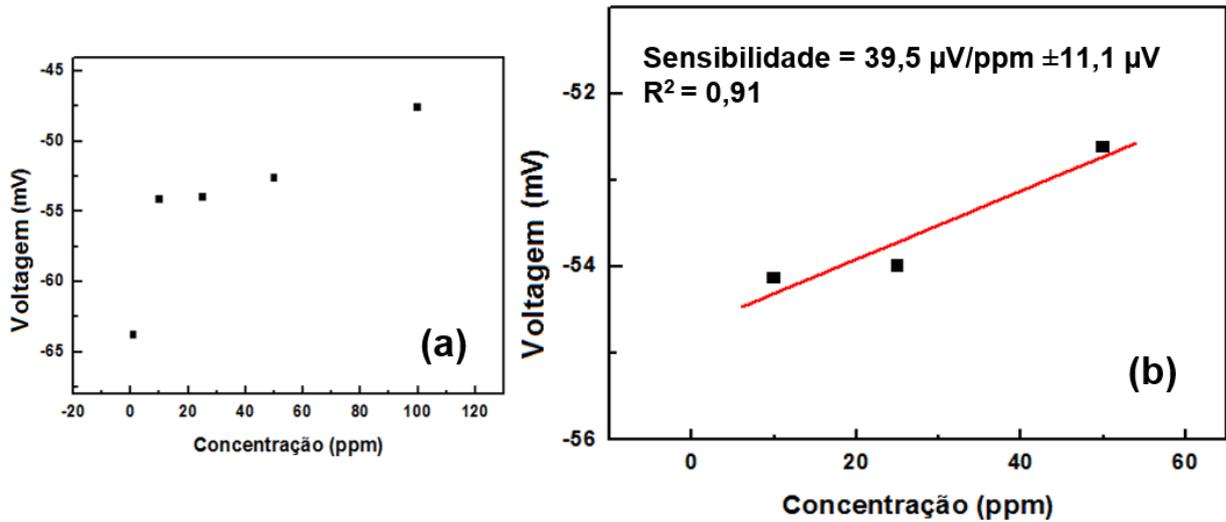
Figura 43 – (a) Curva C/V na detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) ampliação na região de depleção (40 nF) do sensor EIS sem filme.



Fonte: Dados da pesquisa.

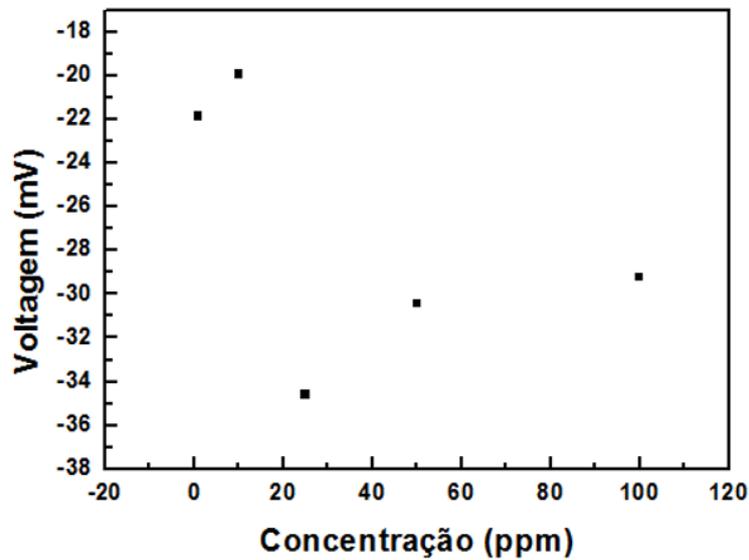
A Figura 44a mostra a curva analítica e a curva de calibração do sensor EIS sem filme para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ . A melhor faixa linear obtida foi de 10 a 50 ppm (Figura 44b), com sensibilidade de  $39,5 \mu\text{V/ppm} \pm 11,1 \mu\text{V}$  ( $R^2 = 0,91$ ).

Figura 44 – (a) Curva analítica para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e (b) curva de calibração do sensor EIS sem filme para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

Medidas de detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  também foram realizadas para o sensor EIS sem filme, no entanto, os sinais de resposta obtidos pelas curvas C/V foram aleatórios, sem exibir deslocamentos sequencias com o aumento da concentração dos íons. A Figura 45 mostra a curva analítica obtida na detecção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  do sensor EIS sem filme. Como os experimentos de detecção dos metais pesados foram preparados e realizados rigorosamente de forma igual, não sabemos explicar porque o sensor EIS sem filme exibe um padrão de resposta regular ao  $\text{Cd}^{2+}$  e não ao  $\text{Cu}^{2+}$ . Novos testes são necessários para tentar entender esse efeito.

Figura 45 – Curva analítica para detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  do sensor EIS sem filme.

Fonte: Dados da pesquisa.

Comparando todos os resultados de detecção para metais pesados, fica evidente que a combinação entre NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e GO na forma de filmes automontados leva à formação de unidades de sensoriamento que melhoram as propriedades do chip EIS, permitindo detectar tanto  $\text{Cd}^{2+}$  como  $\text{Cu}^{2+}$  em baixas concentrações, da ordem de 1 ppm, com sinais de resposta estáveis e padronizados. Tais características podem ser associadas ao sinergismo entre os materiais dispostos na forma de nanofilmes sobre a superfície do filme. A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na forma de nanopartículas aumenta a área superficial do filme, aumentando a quantidade de sítios ativos sobre o sensor, uma vez que esse material é catalítico para metais pesados. Além disso, as folhas de GO, que recobrem de forma homogênea toda a superfície ativa do filme, atuam como uma nanomembrana bidimensional que facilita a permeação de íons até a superfície do chip. Portanto, a combinação adequada de nanomateriais incorporados em filmes com controle fino de arquitetura pode levar à formação de nanoestruturas com propriedades melhoradas devido ao sinergismo entre os materiais. A formação de novas unidades de sensoriamento mais sensíveis e com melhores propriedades são características importantes quando se almeja o desenvolvimento de dispositivos portáteis e específicos aplicados em sensores para monitoramento ambiental.

As Tabelas 3 e 4 resumizam os resultados da detecção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente, empregando os sensores EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$ , EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  e EIS sem filme.

Tabela 3: Dados da detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  dos sensores EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$ , EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$  e EIS sem filme.

<b>Sensor</b>	<b>Faixa linear (ppm)</b>	<b>Sensibilidade (<math>\mu\text{V}/\text{ppm}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\mu\text{V}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<i>EIS-PAH- <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}</math></i>	25 a 100	$164 \pm 5 \mu\text{V}$	290	0,99
<i>EIS-PAH- <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}</math></i>	1 a 50	$65,6 \pm 4 \mu\text{V}$	156	0,99

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4: Dados da detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  dos sensores EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}$  e EIS-PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$ .

<b>Sensor</b>	<b>Faixa linear (ppm)</b>	<b>Sensibilidade (<math>\mu\text{V}/\text{ppm}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\mu\text{V}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<i>EIS-PAH- <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(6\text{bi}/0,5)}</math></i>	10 a 50	$133 \pm 8 \mu\text{V}$	232	0,99
<i>EIS-PAH- <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}</math></i>	1 a 25	$140 \pm 53 \mu\text{V}$	918	0,87
<i>EIS</i>	10 a 50	$39,5 \pm 11 \mu\text{V}$	341	0,91

Fonte: Dados da pesquisa.

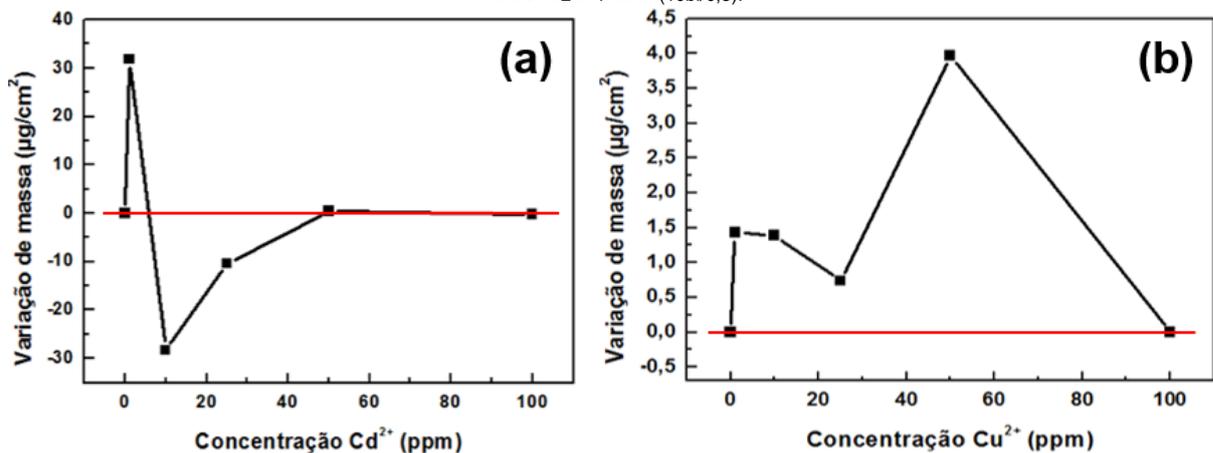
### 8.7. ADSORÇÃO DE IONS $\text{Cd}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}$

Conforme relatado na literatura, tanto as NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (52) e o GO (2,16) possuem propriedades absorptivas para metais pesados. Assim, investigamos se os sinais de resposta das medidas C/V para detecção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram gerados pela variação do potencial de interface chip/analito ou pela adsorção dos metais na superfície do chip. Essa análise foi realizada empregando a microbalança de cristal

de quartzo. Preparamos um filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub> sobre o cristal de quartzo e dentro da célula de medida da microbalança e adicionamos as soluções com diferentes concentrações de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> sobre o cristal. Ressaltamos que esse procedimento foi realizado de forma igual ao procedimento para detecção dos metais pesados, utilizando as mesmas soluções e concentrações entre 1-100 ppm. O tempo de contato das soluções com o cristal modificado foi de 5 min, o mesmo que levou para realizar uma medida C/V. Entre as trocas das soluções, o cristal foi lavado dentro da célula e seco com gás N<sub>2</sub> da mesma forma que ocorreu para os chips EIS.

A Figura 46a e 46b exibe o gráfico da variação da massa do sistema cristal-filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub> em função da concentração de Cd<sup>2+</sup> e de Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. Observa-se uma oscilação da massa para concentrações de 1 e 10 ppm de Cd<sup>2+</sup>, contudo após a deposição das concentrações maiores nota-se que a variação da massa do cristal foi nula. A curta variação de massa pode estar associada à presença de microcristais do sal de cádmio que não foram totalmente dissolvidos na solução, e que foram absorvidas pela superfície do filme. Contudo, esses microcristais podem ter se desprendidos do filme ou foram dissolvidos durante os processos de troca de soluções e de lavagens. De forma mais acentuada também houve oscilações de massa para todas as concentrações de Cu<sup>2+</sup>, no entanto, ao término da deposição da concentração de 100 ppm a variação final da massa absorvida no cristal também foi nula. Tais variações também podem ter ocorrido devido à presença de microcristais do sal de cobre não dissolvidos em solução, da mesma forma que ocorreu para as soluções de Cd<sup>2+</sup>.

Figura 46 – Curva de adsorção de íons de (a) Cd<sup>2+</sup> de (b) Cu<sup>2+</sup> no filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub>.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados com a microbalança apontaram que não houve adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  no filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}_{(10\text{bi}/0,5)}$ . Isso indica que as detecções dos íons realizadas pelas medidas C/V são devidas à variação do potencial de superfície causados pelos íons em solução, e não a íons adsorvidos no filme. Esse efeito pode ser correlacionado com a arquitetura automontada do filme PAH- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ . As interações entre os grupos funcionais do PAH ( $\text{NH}_3^+$ ) e do GO ( $\text{COOH}^-$ ) levam a formação de bicamadas estáveis que resultam na formação de um filme fisicamente estável e neutro sobre a superfície do chip, não permitindo desta forma que ocorra a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  no filme. Tais características são vantajosas ao dispositivo sensor, uma vez que o mesmo chip pode ser utilizado para diferentes metais pesados em diferentes concentrações sem que ocorra a contaminação do filme.

## 9. CONCLUSÕES

Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dispersas em PAH foram manipuladas com GO na forma de filmes automontados com sucesso sobre chips do tipo EIS com estrutura p-Si- $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Estudos de adsorção de camadas para a formação dos filmes, realizados por C/V e microbalança de cristal de quartzo, mostraram que a quantidade adequada de bicamadas sem que as propriedades do chip sejam significativamente alteradas foi entre 6 e 10 bicamadas. Além disso, verificou-se que a concentração ideal de GO utilizada para a formação dos filmes foi de 0,5 mg/mL.

Imagens realizadas por FEG-SEM mostraram que as NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estão distribuídas de forma heterogênea sobre a superfície do filme apresentando regiões de aglomerados que tendem a ser maiores para filmes com maior número de bicamadas. Além do mais, observou-se que as camadas de grafeno recobrem homogeneamente a superfície do filme, incluindo as NPs- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Essa morfologia levou a formação de um filme nanoestruturado com área superficial elevada e alta sensibilidade ao pH.

Notou-se que somente os filmes contendo NPs foram sensíveis e seletivos à detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , demonstrando o efeito catalítico desse material sobre o analito.

Dentre todos os filmes estudados, o filme de PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> apresentou as melhores propriedades para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este filme foi sensível e seletivo ao peróxido em uma faixa de concentração de 10 μM a 100 mM, com sensibilidade de 8 mV/década e R<sup>2</sup> = 0,99.

Detecções de íons de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> mostraram que os sensores EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO são sensíveis para uma faixa de concentração entre 1-100 ppm. Com base em um estudo de bicamadas verificamos que o sensor EIS contendo o filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi/0,5)</sub> foi sensível para a detecção para ambos os íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, exibindo sensibilidades de 133 μV/ppm (R<sup>2</sup> = 0,99) e 164 μV/ppm (R<sup>2</sup> = 0,99), respectivamente. Análises com a microbalança de cristal de quartzo mostrou que o filme PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(10bi/0,5)</sub> não absorve os íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, demonstrando que as detecções desses íons ocorrem devido à variação de potencial de superfície gerado na interface chip-analito. Além disso, filmes fabricados sem a presença dos nanomateriais NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e GO juntos não apresentaram sensibilidade para nenhum dos íons de metal pesado utilizados.

Esses resultados demonstram a importância de estudar a formação de filmes contendo uma arquitetura específica com materiais e quantidade de bicamadas adequadas para obter filmes otimizados que podem ser empregados como unidade sensorial com propriedades melhoradas.

## 10. CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

A continuação desse trabalho terá como objetivo o estudo de outras propriedades do sensor EIS-PAH-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO<sub>(6bi-10bi/0,5)</sub> aplicados na detecção de metais pesados, tais como: tempo de resposta, estabilidade do sinal de resposta e reprodutibilidade. Além disso, podemos aplicar esse sensor na detecção de outros íons de metal pesado, tais como Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, por exemplo.

Com base no sinergismo observado entre as NPs-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e o GO, outros tipos de nanopartículas podem ser combinadas com GO na forma de filme automontado, visando à formação de novas nanoestruturas com propriedades

adequadas para serem aplicadas como unidades de sensoriamento em novos sistemas para sensores.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHAO, G.; LI, J.; REN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets as Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. **Environmental Science Technology**, v. 45, p. 10454–10462, 2011.
2. GONG, X.; BI, Y.; ZHAO, Y.; LIU, G.; TEOH, W. Y. Graphene oxide-based electrochemical sensor: a platform for ultrasensitive detection of heavy metal ions. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 24653, 2014.
3. XU, M.; CHAI, J.; HU, N.; HUANG, D.; WANG, Y.; HUANG, X.; WEI, H.; YANG, Z.; ZHANG, Y. Facile synthesis of soluble functional graphene by reduction of graphene oxide via acetylacetone and its adsorption of heavy metal ions. **Nanotechnology**, v. 25, p. 9, 2014.
4. TING, S. L.; EE, S. J.; ANANTHANARAYANAN, A.; LEONG, K. C.; CHEN, P. Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions. **Electrochimica Acta**, v. 172, p. 7–11, 2015.
5. HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, 2004.
6. QUINN, J. F.; JOHNSTON, A. P. R.; SUCH, G. K.; ZELIKIN, A. N.; CARUSO, F. Next generation, sequentially assembled ultrathin films: **Beyond electrostatics**. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 5, p. 707-718, 2007.
7. CUI, Y.; WEI, Q. Q.; PARK, H. K.; LIEBER, C. M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. **Science**, v. 293, n. 5533, p. 1289-1292, 2001.
8. PATOLSKY, F.; TIMKO, B. P.; ZHENG, G. F.; LIEBER, C. M. Nanowire-based nanoelectronic devices in the life sciences. **Mrs Bulletin**, v. 32, n. 2, p. 142-149, 2007.

9. SIQUEIRA JR., J. R. **Filmes automontados de nanotubos de carbono aplicados em sensores**. 2010. 114p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos- Instituto de Química de São Carlos – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
10. LVOV, Y.; HASS, H.; DECHER, G.; OEHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposit ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). **Langmuir**, v. 9, n. 2, p. 481-486, 1993.
11. DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
12. SASAKI, T.; EBINA, Y.; TANAKA, T.; HARADA, M.; WATANABE, M.; DECHER, G. Layer-by-Layer assembly of titania nanosheet/polycation composite films. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4661-4667, 2001.
13. GOMES, D. K. S. **Ferritas de cobalto dopadas com níquel: síntese, caracterização e propriedades magnéticas**. 2010. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.
14. CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. 209p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
15. MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova** [online], v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.
16. CHANG, J. et al. Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water: a review. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 3957–3975, 2014.

17. POGHOSSIAN, A.; SCHÖNING, M. J. Silicon-based chemical and biological field-effect devices. In: GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. (Ed.). Encyclopedia of sensors. Stevenson Ranch (USA): **American Scientific Publishers**, v.9, p 463-533, 2006.
18. VIEIRA, N. C. S. **Sensores e biossensores baseados em transistores de efeito de campo utilizando filmes automontados nanoestruturados**. 2012. 120 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
19. LVOV, Y.; HASS, H.; DECHER, G.; OEHWALD, H; KALACHEV, A. Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 49, p. 12835-12841, 1993.
20. SCHULZE, K.; KIRSTEIN, S. Layer-by-layer deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 4, p. 415-419, 2005.
21. VIEIRA, N. C. S.; FERNANDES, E. G. R.; FACETO, A. D.; ZUCOLOTTO V.; GUIMARÃES, F. E. G. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices. **Sensors and Actuators B – chemical**, v. 160, p. 312-317, 2011.
22. SIQUEIRA, J. R.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N. Bifunctional electroactive nanostructured membranes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 11, p. 2676-2680, 2007.
23. FERREIRA, M.; FIORITO, P. A.; OLIVEIRA, O. N., DE TORRESI, S. I. C. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 19, n. 12, p. 1611-1615, 2004.
24. DECHER, G.; LEHR, B.; LOWACK, K.; LVOV, Y.; SCHMITT, J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 9, n. 9-10, p. 677-684, 1994.

25. KATZ, E.; WILLNER, I. Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: Applications in nanobioelectronics. **Chemphyschem**, 2004, 5, 1085-1104.
26. BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Biosensors based on carbon nanotubes Anal. **Bioanalytical Chemistry**, v. 385, p. 452-468, 2006.
27. GUO, S. J.; WANG, E. K. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles Anal. **Chimica Acta**, v. 598, p. 181-192, 2007.
28. CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. 109p. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro 2011.
29. ALLEN, B. L.; KICHAMBARE, P. D.; STAR, A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors. **Advanced Materials**, v.19, p. 1439-1451, 2007.
30. KIM, S. N.; RUSLING, J. F.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules **Advanced Materials**, v. 19, p. 3214-3228, 2007.
31. WILLNER, I.; WILLNER, B. Biomolecule-Based Nanomaterials and Nanostructures. **Nano Letters**, v. 10, p. 3805-3815, 2010.
32. DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293-346, 2004.
33. CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. **Addison Wesley Publishing Company**, 1972.
34. HARRIS, V. G. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2035-2047, 2009.
35. NGO, A. T.; BONVILLE, P.; PILENI, M. P. Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 89(6), p. 3370-3376, 2001.

36. M. KOOTI, M. AFSHARI. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes, **Scientia Iranica**, v. 19, p. 1991-1995, 2012.
37. J. TONGA, L. BOC, Z. LI, Z. LEI, C. XIAA. Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystal: a novel and efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 307, p. 58–63, 2009.
38. E. MANOVA, T. TSONCHEVA, C. ESTOURNE, D. PANEVA, K. TENCHEV, I. MITOV, L. PETROV. Nanosized iron and iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, p. 170–180, 2006.
39. ZHANG, Y. et al. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 191, p. 177-182, 2014.
40. P. HIRAIND, S. SENGUPTA. Spinel ferrites as catalysts: a study on catalytic effect of coprecipitated ferrites on hydrogen peroxide decomposition. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 69, p. 33–36, 1991.
41. NAKADA, M.; FUJITA, G. D. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence, **Physical Review**, v. 54, p.17954–17961, 1996.
42. LI, J. et al. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 250–259, 2012.
43. HE, H., J. K., M. F. A new structure model for graphite oxide. **Chemical Physics**, n. 287 p. 53–56, 1998.
44. MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova** [online], v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.
45. PINTO, A. P. M. M. O. **DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICO DIFERENCIAL PARA A**

- DETERMINAÇÃO POR FIA DO TEOR DE AZOTO TOTAL EM ALIMENTOS E ÁGUAS.** Dissertação (Mestrado) Faculdade de Farmácia do Porto, Porto, 1997.
46. SCHÖNING, M. J. "PLAYING AROUND" with field-effect sensors on the basis of *EIS* structures, LAPS and ISFETs. **Sensors**, v. 5, n. 3, p. 126-138, 2005.
47. SILVA, A. C. A., GRATENS, X., CHITTA, V. A., FRANCO, S. D., SILVA, R. S., CONDELES, J. F. e DANTAS, N. O. Effects of Ultrasonic Agitation on the Structural and Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 5603-5608, 2014.
48. FU, C. et al. Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 6269-6280, 2013.
49. SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; ABOUZAR, M. H.; BÄCKER, M.; ZUCOLOTTO, V.; POGHOSSIAN, A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHÖNING, M. J. Carbon nanotubes in nanostructured films: potential application as amperometric and potentiometric field-effect 105 (bio-)chemical sensors. **Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science**, v. 206, n. 3, p. 462-467, 2009.
50. BLANTON, T. N. e MAJUMDAR, D. Characterization of x-ray irradiated graphene oxide coatings using x-ray diffraction, x-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. **International Centre for Diffraction Data**, p. 116-122, 2013.
51. ALLEN, B. L.; KICHAMBARE, P. D.; STAR, A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors. **Advanced Materials**, v.19, p. 1439-1451, 2007.
52. J. TONGA, L. BOC, Z. LI, Z. LEI, C. XIAA. Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystal: a novel and efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of cyclohexane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 307, p. 58–63, 2009.

## 12. APÊNDICE

### A. RESUMO EM CONGRESSO



XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica  
Center Convention – Uberlândia - MG  
17 a 21 de agosto de 2015

**Filmes automontados de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  incorporados em sensores de efeito de campo para detecção de pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$**

**Layer-by-Layer films with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles incorporated on field-effect sensors for detection of pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$**

P. V. Morais<sup>(1,\*)</sup> e J. R. Siqueira Jr.<sup>(1)</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Pesquisa em Física dos Materiais, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Av. Doutor Raulo Borges Júnior, 1400, Univerdecidade- CEP 38.064-200, Uberaba-MG, Brasil

**Resumo:**

A incorporação de nanopartículas em dispositivos de efeito de campo (FED) tem permitido o desenvolvimento de novos sensores e biosensores com melhores desempenhos aplicados em diagnóstico e monitoramento ambiental [1,2]. Dentre diferentes tipos de FEDs, o *Electrolyte-Insulator-Semiconductor* (EIS) é um dispositivo que apresenta sinais de resposta rápidos, estáveis e com baixo nível de ruído. Tais características tornam adequada a aplicação do EIS em sensores [1-3].

Nesse trabalho foi estudado a incorporação de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) na forma de filmes automontados sobre sensores EIS de chips com estrutura p-Si-SiO<sub>2</sub>. Devido à propriedade catalítica da ferrita, os dispositivos modificados com os filmes foram aplicados como sensores na detecção de pH e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [4]. As nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram dispersas em uma matriz polimérica de polivinilpirrolidona (PVP). Os filmes automontados foram preparados em duas arquiteturas, empregando junto com a dispersão PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  polieletrólitos poli(alilamina) hidrocloreada (PAH) e poli(amidoamina) (PAMAM). Os filmes PAH/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e PAMAM/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM) e magnética (MFM). As medidas eletroquímicas para detecção de pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizadas por meio das técnicas de capacitância-voltagem (CV) e capacitância constante (ConCap).

A sensibilidade ao pH dos sensores modificados foi maior ao do sensor EIS sem modificação. Enquanto este apresenta uma sensibilidade de 20 mV/pH, os sensores PAH/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e PAMAM/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  exibiram sensibilidade de 27 mV/pH e 30 mV/pH, respectivamente. Esse aumento está associado à arquitetura nanoestruturada dos filmes automontados que permite uma maior interação dos íons com a superfície do chip sensor. Além disso, ambos os filmes PAH/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e PAMAM/PVP-Nps $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentaram maior sensibilidade à detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com valores de 80 mV/década e 88 mV/década, respectivamente. Tais valores foram superiores ao exibido pelo sensor EIS sem modificação (20 mV/década), demonstrando a influência das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e da arquitetura dos filmes na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Agradecimentos:**

CNPq (477668/2013-5), FAPEMIG (APQ-01358-13), Rede Mineira de Química.

**Referências:**

- [1] Oliveira Jr., O. N.; Iost, R. M.; Siqueira Jr., J. R.; Crespilho, F. N.; Caseli, L, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2104) 14745-14766.
- [2] Siqueira Jr., J. R.; Caseli, L.; Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira Junior, O. N, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010) 1254-1263.
- [3] Siqueira Jr., J. R., Molinnus, D.; Beging, S.; Schöning, M. J, *Analytical Chemistry* 86 (2014) 5370-5375.
- [4] P. Hiraind, S. Sengupta, *Can. J. Chem* 69 (1991) 33-36.

\* e-mail do autor principal: paulo\_vitor\_d\_morais@hotmail.com