

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

GABRIEL DE MORAES MOURA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR PLASMA REATIVO EM ELETRODOS DE
GRAFENO E APLICAÇÕES EM ELETROQUÍMICA

UBERABA

2021

GABRIEL DE MORAES MOURA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR PLASMA REATIVO EM ELETRODOS DE
GRAFENO E APLICAÇÕES EM ELETROQUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Aplicados em Biociências, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Dr. Rogério Valentim Gelamo

UBERABA

2021

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

M886i Moura, Gabriel de Moraes
Influência do tratamento por plasma reativo em eletrodos de grafeno e
aplicações em eletroquímica / Gabriel de Moraes Moura. -- 2021.
87 p. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2021
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

1. Plasma de baixa temperatura. 2. Capacitadores. 3. Detectores. 4. MLG.
I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

CDU 621.319.4

GABRIEL DE MORAES MOURA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR PLASMA REATIVO EM ELETRODOS DE
GRAFENO E APLICAÇÕES EM ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração - Materiais Aplicados em Biociências, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

18 de março de 2020.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter
Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho à minha família e à minha namorada que sempre me apoiaram nos momentos difíceis, a meus amigos e professores pelo estímulo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ana Cláudia e Erick, por apostarem e me incentivarem nos estudos e na realização deste trabalho.

Agradeço ao meu padrasto André e minha madrasta Isabela, pelo apoio e suporte.

Agradeço aos meus irmãos, Fernando, Felipe e Tainá, que apesar de crianças contribuíram como estímulo para que eu pudesse ser um exemplo.

Agradeço à minha namorada Graziela, pelo apoio, suporte, paciência e por sempre acreditar em mim.

Agradeço aos meus avós, Neuza, Vera, Maurílio e Paulo, por sempre valorizarem os meus estudos.

Agradeço aos meus tios, Ana Paula, Márcio, Renata e Bibiane, pelos incentivos e apoio.

Agradeço ao meu orientador, professor Rogério, pelo conhecimento compartilhado e pela amizade ao longo desses dois anos.

Agradeço ao professor Jair Scarmínio e ao Paulo Roberto de Oliveira pelas contribuições para este trabalho.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM, pelos ensinamentos, contribuições e momentos de descontração.

Agradeço ao meu amigo Pedro Silva, pelas conversas e o estímulo para a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Júlio César Gonçalves, por me ensinar a importância de estudar e me capacitar.

Agradeço aos demais amigos pelos momentos de reflexão e descontração.

Agradeço a FAPEMIG pelos 23 meses de bolsa e pela UFTM pelo apoio institucional.

RESUMO

Eletrodos de carbono, como o grafeno, são usualmente utilizados na eletroquímica. A capacidade de transferência eletrônica dos eletrodos de grafeno pode ser melhorada com alterações físicas e químicas na sua superfície e podem ser realizadas por meio de plasma reativo. O objetivo deste trabalho foi tratar eletrodos de grafeno em plasmas reativos em diferentes condições (tempo, posição das amostras no reator e pressão de oxigênio) e investigar os efeitos desses parâmetros nas propriedades químicas e físicas destes materiais. Os eletrodos de grafeno, foram preparados com massa de 80 mg, prensados a 20 kgf e tratados individualmente no plasma alterando em três níveis o tempo, a pressão de oxigênio e a posição da amostra em relação a descarga de plasma. Foram realizados os testes de voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática em solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 para estimar as capacitâncias dos eletrodos em ambos os testes. Posteriormente em solução de 1 mmol L^{-1} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl com pH 3, foi realizada novamente a voltametria cíclica com a finalidade de analisar a transferência eletrônica dos eletrodos. Os eletrodos também foram caracterizados por meio de espectroscopia Raman e microscopia de força atômica. Os eletrodos que apresentaram bons resultados foram usados para a fabricação de supercapacitores flexíveis em estado sólido e potenciais sensores. Os supercapacitores foram caracterizados por voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática e os eletrodos, com potencial aplicação como sensores, por voltametria cíclica em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KCl nas mesmas concentrações dos testes anteriores. Os eletrodos tratados em plasma apresentaram maiores áreas eletroativas, maiores capacitâncias e melhores transferências eletrônicas em comparação aos eletrodos sem tratamento. Através de espectroscopia Raman e microscopia de força atômica, observou-se que as amostras tratadas em plasma apresentaram maior grau de defeitos. Os supercapacitores de estado sólido não apresentaram melhora significativa nas capacitâncias em relação ao capacitor com eletrodo não tratado. Os eletrodos usados como sensores apresentaram melhora com o tratamento em plasma com melhor transferência eletrônica nos estudos eletroquímicos. Os eletrodos escolhidos para os testes como supercapacitores bem como a maioria dos eletrodos testados como potenciais sensores possuem em comum a posição da amostra na região de plasma mais intenso. A maior pressão de oxigênio também se mostrou importante nos testes de sensores.

Palavras-chave: Plasma frio reativo; MLG; supercapacitores; sensores;

ABSTRACT

Carbon electrodes, such as graphene, are usually used in electrochemistry. The electron transfer capacity of graphene electrodes can be improved with physical and chemical changes on their surface and can be carried out by means of reactive plasma. The objective of this work was to treat graphene electrodes in reactive plasmas under different conditions (time, position of the samples in the reactor and oxygen pressure) and to investigate the effects of these parameters on the chemical and physical properties of these materials. The graphene electrodes were prepared with a mass of 80 mg, pressed at 20 kgf and individually treated in the plasma, changing the time, the oxygen pressure and the position of the sample in relation to the plasma discharge in three levels. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests were carried out in a solution of 1 mol L⁻¹ of H₂SO₄ to estimate the capacitances of the electrodes in both tests. Afterwards in a solution of 1mmol L⁻¹ K₃ [Fe(CN)₆] and 0.1 mol L⁻¹ KCl with pH 3, cyclic voltammetry was performed again in order to analyze the electrode transfer. The electrodes were also characterized by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. The electrodes that showed good results were used to manufacture flexible supercapacitors in solid state and potential sensors. The supercapacitors were characterized by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge and the electrodes, with potential application as sensors, by cyclic voltammetry in K₃ [Fe(CN)₆] and KCl solution in the same concentrations of the previous tests. Plasma-treated electrodes showed larger electroactive areas, greater capacitances and better electronic transfers compared to untreated electrodes. Through Raman spectroscopy and atomic force microscopy, it was observed that the samples treated in plasma showed a higher degree of defects. The solid-state supercapacitors showed no significant improvement in capacitances compared to the capacitor with untreated electrode. The electrodes used as sensors showed improvement with the treatment in plasma with better electron transfer in electrochemical studies. The electrodes chosen for the tests as supercapacitors as well as most of the electrodes tested as potential sensors have in common the position of the sample in the most intense plasma region. Higher oxygen pressure was also important in sensor testing.

Keywords: cold reactive plasma; MLG; supercapacitors; sensors;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de microscopia de tunelamento: (a) uma única camada de grafeno e (b) imagem da porção multicamada da amostra.....	15
Figura 2 - Estrutura do grafeno.....	15
Figura 3 - Capacitor eletrolítico comercial.....	18
Figura 4 - (A)Imagem de microscopia eletrônica do supercapacitor e (B) demonstração da flexibilidade do supercapacitor.....	19
Figura 5 - Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica.	26
Figura 6 - Demonstração de um voltamograma cíclico e suas correntes e potenciais de picos.	28
Figura 7 - Eletrodo circular de grafeno.	35
Figura 8 - Reator de plasma em funcionamento com as posições de tratamento dos eletrodos.	37
Figura 9 - Eletrodo de trabalho, de 0,5x0,5 cm apresentando a área de trabalho do eletrodo..	37
Figura 10 - Representação esquemática da confecção do supercapacitores ASSSCs.....	40
Figura 11 - Aparato para medição de supercapacitores ASSSCs.....	40
Figura 12 - Gráfico de três eixos relacionando a área eletroativa com a posição do suporte e a pressão de O ₂ utilizados no tratamento.....	43
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos realizados em 5 mV s ⁻¹ dos diferentes eletrodos tratados em solução de ácido sulfúrico.	47
Figura 14 - Gráfico de carga descarga galvanostática dos eletrodos tratados e suas respectivas densidades de corrente, em solução de ácido sulfúrico.	49
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo IA30 em solução de 1,0 mmol/L de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 0,1 mol/L de KCl com o pH ajustado em 3.	50
Figura 16 - Espectros RAMAN dos eletrodos com e sem tratamento em plasma.	52
Figura 17 - Imagem de AFM do eletrodo sem tratamento prensado em 20 kgf.....	53
Figura 18 - Imagem de AFM do eletrodo FB180.....	53
Figura 19 - Imagem de AFM do eletrodo FA180.....	54
Figura 20 - Gráfico de barra das capacitâncias pelos métodos VC e CD e suas respectivas médias.....	55
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos supercapacitores, com eletrólito no estado sólido, sem tratamento (A), IB30 (B), IB180 (C) e IA180 (D).....	56

Figura 22 - Gráficos de carga e descarga galvanostática dos supercapacitores, com eletrólito no estado sólido, Sem tratamento (A), IB30 (B), IB180 (C) e IA180 (D).	57
Figura 23 - Gráfico da corrente de pico anódica (pontos positivos) e catódica (pontos negativos) pela raiz da velocidade de varredura dos eletrodos com potencial aplicação em sensores prensados em 200 kgf.	58
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e KCl, dos eletrodos Sem tratamento (A), MM90 (B), IA30 (C) e IA180 (D) prensados em 200 kgf.....	59
Figura 25 - Gráfico da corrente de pico anódica (pontos positivos) e catódica (pontos negativos) pela raiz da velocidade de varredura dos eletrodos com potencial aplicação em sensores prensados em 200 kgf.	60
Figura 26 - Voltamograma cíclicas em solução de ácido sulfúrico dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F).	70
Figura 27 - Voltamogramas cíclicas em solução de ácido sulfúrico dos eletrodos IB180 (A), IA30 (B), IA180 (C) e Sem tratamento (D).....	71
Figura 28 - Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F), em solução de ácido sulfúrico.....	72
Figura 29 - Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos IB180 (A), IA30 (B), IA180 (C) e Sem tratamento (D), em solução de ácido sulfúrico.	73
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F), em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio.	74
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos IB180 (A), IA180 (B), Sem tratamento (C), em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio.....	75
Figura 32 - Imagem de AFM do Eletrodo MM90.....	76
Figura 33 - Imagem de AFM do Eletrodo FB30.	76
Figura 34 - Imagem de AFM do Eletrodo FA30.....	77
Figura 35 - Imagem de AFM do Eletrodo IB30.	77
Figura 36 - Imagem de AFM do Eletrodo IB180.....	78
Figura 37 - Imagem de AFM do Eletrodo IA30.....	78
Figura 38 - Imagem de AFM do Eletrodo IA180.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de tratamento dos eletrodos.....	36
Tabela 2 - Resultados das caracterizações eletroquímicas.....	44
Tabela 3 - Razões entre a intensidade das bandas D e G.	51
Tabela 4 - Resultados obtidos dos testes com supercapcitores.	80
Tabela 5 - Resultados de reversibilidade dos eletrodos com potencial para aplicação em sensores.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	12
1.2	OBJETIVOS.....	13
1.2.1	Objetivos específicos.....	13
2	REVISÃO TEÓRICA.....	14
2.1	GRAFENO.....	14
2.2	ELETROQUÍMICA.....	16
2.2.1	Capacitores.....	16
2.2.2	Sensores eletroquímicos.....	20
2.3	PLASMA REATIVO.....	21
2.3.1	Deposição de vapor químico assistida por plasma.....	23
2.4	CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS.....	24
2.4.1	Espectroscopia Raman.....	24
2.4.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	25
2.4.3	Voltametria cíclica (VC).....	27
2.4.4	Carga e descarga galvanostática.....	29
2.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	31
2.5.1	Teste ANOVA.....	31
2.5.2	Teste de Tukey.....	34
3	METODOLOGIA.....	35
3.1	CONFECÇÃO E TRATAMENTO DOS ELETRODOS EM PLASMA....	35
3.2	CÉLULA ELETROQUÍMICA E TESTES ELETROQUÍMICOS.....	37
3.3	ESTUDOS DE CAPACITORES E POTENCIAIS SENSORES.....	39
3.3.1	Supercapacitores ASSSCs.....	39
3.3.2	Eletrodos com potencial para aplicação em sensores eletroquímicos....	41
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	TESTES ELETROQUÍMICOS INICIAIS.....	42
4.2	SUPERCAPACITORES ASSSCs.....	54
4.3	ELETRODOS COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	57
5	CONCLUSÕES.....	62

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
APÊNDICE A – Voltamogramas cíclicos do eletrodo tratados e sem tratamento em solução de ácido sulfúrico.....	70
APÊNDICE B – Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos tratados e sem tratamento em solução de ácido sulfúrico.....	72
APÊNDICE C – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos tratados e sem tratamento em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio.	74
APÊNDICE D – Imagens de microscopia de força atômica dos eletrodos tratados em plasma.....	76
APÊNDICE E – Dados estimados para os supercapacitores eletroquímicos.....	80
APÊNDICE F – Parâmetros de reversibilidade dos eletrodos sem tratamento, MM90, IA30 E IA180 prensados em 200 kgf.....	81

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Eletrodos a base de carbono são usualmente utilizados na área da eletroquímica, principalmente na eletroanalítica [1] e no armazenamento de energia elétrica por supercapacitores [2] e baterias [3]. Carbono vítreo [4], grafite [5] e negro de fumo [6] são exemplos de eletrodos de carbono empregados. Isto deve-se ao fato desses materiais apresentarem elevada condutividade elétrica, o que aumenta a capacidade em mediar reações redox em suas superfícies [7]. Contudo, a partir da descoberta de novos materiais à base de carbono, tais como nanotubos de carbono [8] e grafeno isolado [9], novos estudos eletroquímicos sobre estes materiais vem sendo realizados, resultando em alternativas em relação aos materiais carbonáceos tradicionais [10].

O grafeno é um material carbonáceo que chama a atenção pela sua grande aplicabilidade em diferentes áreas da ciência devido às suas propriedades físicas e químicas, como a elevada resistência mecânica e alta condutividade térmica e elétrica [11], além de sua grande área superficial [12]. Dentre as diversas áreas de aplicações, a eletroquímica e eletroanalítica chamam a atenção no desenvolvimento de eletrodos para sensores [13], biossensores [14] e dispositivos de armazenamento de energia, os chamados supercapacitores [13,15].

A capacidade de transferência eletrônica do eletrodo pode ser ainda melhorada mediante ativação superficial, principalmente, com maior exposição dos planos Edge e abertura do band gap [16,17]. Alterações físicas e químicas na superfície dos eletrodos, podem ser realizadas por meio da técnica, vapor químico assistido por plasma (plasma reativo). Este método ainda possui a vantagem de não utilizar reagentes químicos, conseqüentemente sem a produção de subprodutos indesejáveis, o que é extremamente importante dentro do conceito de química verde [16,18–21].

Na literatura existem alguns trabalhos que exploram a aplicação de grafeno, tratado e/ou não tratado no desenvolvimento de sensores, como exemplificado no trabalho desenvolvido por Panraksa et al. [23]. Os autores construíram um sensor amperométrico com um eletrodo de grafeno pintado no papel para determinação de acetilcolinesterase (AChE) em amostras de sangue, apresentando a relação linear da corrente com a concentração do analito em medição de aproximadamente 1 minuto. O potencial aplicado foi de 0,5 V vs. Ag / AgCl, gerando uma corrente proporcional à concentração de AChE e obtendo em condições otimizadas um limite de detecção de 0,1 U / mL. Em outro estudo, Chae et al. [24] trataram em plasma de oxigênio

sob diferentes condições, eletrodos de óxido de grafeno reduzido para posterior aplicação como sensor na detecção de biomoléculas pela imobilização de anticorpos e no reconhecimento de alvo específico dos peptídeos beta-amilóide (A β). O tratamento por plasma melhorou a imobilização de biomoléculas e a sensibilidade do eletrodo de óxido de grafeno reduzido em 3,33 vezes quando comparado ao eletrodo sem tratamento. Um exemplo de aplicação de eletrodos de grafeno para o armazenamento de energia é o trabalho realizado por Augusto et al. [15]. Nesse trabalho, os autores demonstraram o desenvolvimento, otimização e caracterização de supercapacitores eletroquímicos auto suportados e flexíveis de multicamadas de grafeno (MLG) modificados com nanopartículas de PANI e eletrólito em gel, obtendo uma capacitância próxima de 500 F/g duas vezes maior comparado ao conjunto de capacitores sem PANI.

Poucos são os trabalhos publicados comparados aos diversos tipos de plasma, combinações de gases e variações de outros parâmetros como tempo e posição no reator no que se refere a eletrodos para aplicação em eletroanalítica. Nesse sentido, estudos envolvendo modificação superficial de eletrodos de grafeno usando plasma reativo e aplicações na área de eletroquímica ainda são bem-vindos, sendo, portanto, o escopo deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo tratar eletrodos de multicamadas de grafeno em plasma frio reativo (PECVD) em diferentes condições, caracterizá-los e verificar a potencial aplicação destes eletrodos em eletroquímica na área de sensores e de armazenamento de energia.

1.2.1 Objetivos específicos

- a) Caracterizar estruturalmente e morfológicamente os eletrodos sem tratamento e com tratamento;
- b) Selecionar eletrodos com potencial de aplicação como sensores e como supercapacitores no estado sólido e caracterizá-los.
- c) Estimar a capacitância em célula eletroquímica dos eletrodos com e sem tratamento no plasma por meio das técnicas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática;
- d) Estimar as densidades de corrente e de potencial dos eletrodos sem tratamento e com tratamento;

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 GRAFENO

Antes da sua descoberta em 2004 [9], o grafeno era considerado um material teórico, utilizado apenas para explicar a estrutura dos outros alótropos do carbono que já eram conhecidos. Isso acontecia pois era esperado que devido a espessura nanométrica do grafeno, sua temperatura de fusão se comportasse como a dos filmes finos, ou seja, proporcional a espessura, tornando o grafeno instável [25], fato já desconsiderado após Novoselov et al. [9] conseguirem isolar o grafeno.

O grafeno é um material que possui uma monocamada com a espessura de apenas um átomo, camada fortemente compactada de átomos de carbono, que forma uma estrutura hexagonal e bidimensional, ou seja 2D, semelhante a um favo de mel (Figura 1). Essas monocamadas, quando sobrepostas, formam os outros materiais derivados do grafite. O grafeno é a célula unitária utilizada na formação do grafite [25,26].

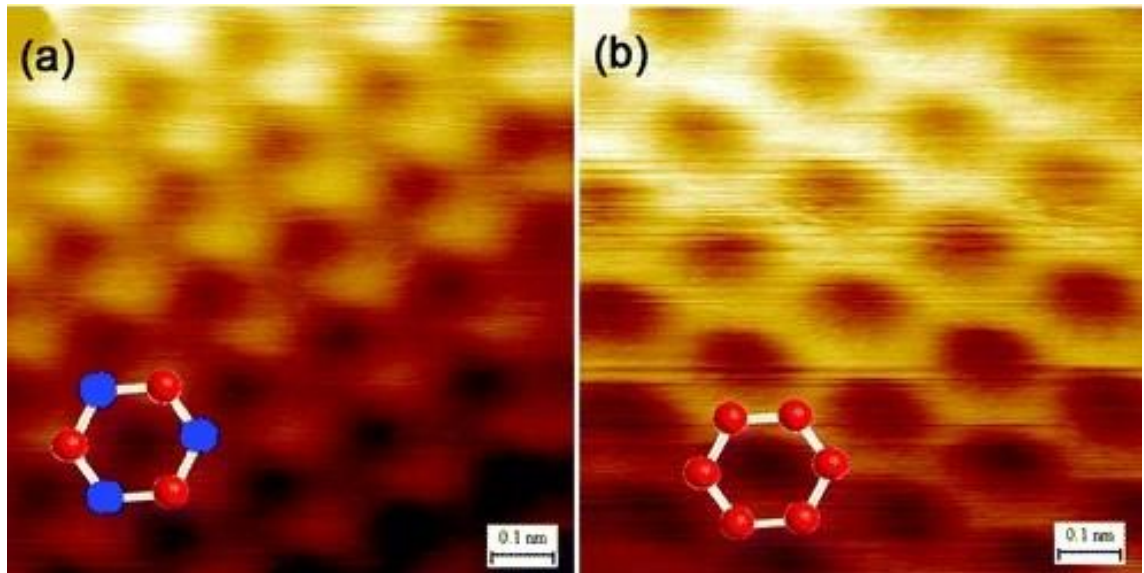
A hibridização dos átomos de carbono no grafeno é do tipo sp^2 , formadas pelos orbitais atômicos s , p_x e p_y , que geram ligações covalentes fortes e formam ângulos de 120° entre os átomos de carbono. Já o orbital p_z se sobrepõe aos três carbonos ligantes para formar uma banda preenchida de orbitais π , denominada banda de valência, e uma outra banda de orbitais π^* vazia, que é chamada de banda de condução. Dos quatro elétrons de valência que cada carbono possui, três formam as ligações do tipo σ (simples), e o quarto elétron forma um terço de uma ligação π com cada um de seus carbonos adjacentes [26].

A estrutura eletrônica, explicada no parágrafo acima, é a responsável pelas excelentes propriedades do grafeno [26]. Dentre estes atributos se destacam a elevada mobilidade eletrônica ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [27], a alta condutividade elétrica ($\sim 2 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$) [28] e térmica (entre $2 \cdot 10^3$ e $5 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [29], excelentes características mecânicas (modulo de Young de aproximadamente 1 TPa e de resistência intrínseca de 130 GPa) [30], grande área superficial ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$) [28] e baixa absorção de luz incidente (cerca 2,3% em uma única camada) [31].

Em 2004, por meio de separação mecânica utilizando uma fita adesiva, Novoselov e sua equipe descobriram experimentalmente o grafeno [9]. Hoje existem diversos métodos para obtenção de grafeno, sendo os mais utilizados [34,35]: esfoliação mecânica [36], crescimento epitaxial sobre carbetto de silício [37], crescimento epitaxial por deposição de vapor químico (CVD) [38], redução química de óxido de grafite [39], descompactação de nanotubos de carbono [40], esfoliação em fase líquida [41], dentre outras. Desenvolver um método de alto

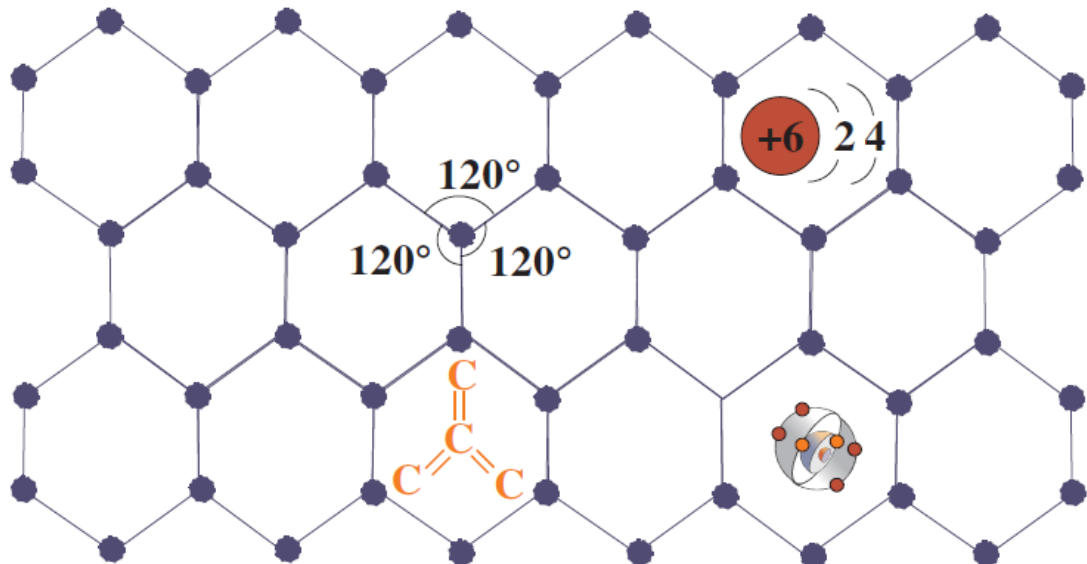
rendimento para isolar monocamadas de grafeno é o foco de muitas pesquisas, para que seja possível aplicação industrial de larga escala [26].

Figura 1 - Imagens de microscopia de tunelamento: (a) uma única camada de grafeno e (b) imagem da porção multicamada da amostra.



Fonte: [32]

Figura 2 - Estrutura do grafeno.



Fonte:[33]

A caracterização do grafeno costuma ser feita por microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman, difração de raios x (DRX) [42], microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [43], varredura por microscopia eletrônica (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios-X (XPS) [44]. A visualização do grafeno também pode ser feita por meio do contraste de imagem óptica, devido à interferência, utilizando um substrato de Si/SiO₂, sendo que o contraste visualizado aumenta proporcionalmente ao aumento do número de camadas [31].

Dentre todas as possíveis aplicações do grafeno, a grande mobilidade dos portadores de carga o tornou um potencial substituto do silício, o que fez a indústria de eletrônicos se interessar em financiar pesquisas nessa área [25]. Na literatura também é encontrada uma gama de pesquisas com aplicações do grafeno como supercapacitores flexíveis [45], remoção de metais pesados da água [46], sensores e biossensores eletroquímicos [47], compósitos [48], aquecimento de fluidos de trabalho em sistemas de aquecimento solar [49], baterias [50], entre outras.

2.2 ELETROQUÍMICA

Eletroquímica é a área da química que estuda a transferência de elétrons em reações químicas. Elas podem ser espontâneas para produzir eletricidade, como é o caso das pilhas, e não espontâneas, onde o uso da eletricidade força a ocorrência das reações químicas, como é o caso das eletrólises [51]. Existem diversos estudos e aplicações de eletroquímica como armazenamento de energia por meio de supercapacitores [45], utilização de sensores e biossensores para determinação de poluentes, doenças, fármacos, ou outros analitos [13,14,52,53], corrosão de materiais [54], eletrocatalises [55] e eletrodegradação de compostos [56], entre outros.

2.2.1 Capacitores

Os capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica e em geral são constituídos de duas placas condutoras separadas por um material isolante chamado dielétrico. Quando um capacitor é ligado a uma fonte de energia como uma bateria, ele perde elétrons em uma das placas para o terminal positivo da fonte e ganha elétrons na outra placa vindos do terminal negativo da fonte, ou seja, as placas do capacitor são polarizadas pelos polos da fonte de energia. Com isso, uma placa fica polarizada positivamente e outra polarizada negativamente, sendo que o módulo da carga de cada placa é igual, ou seja, uma placa tem carga $+Q$ enquanto a outra $-Q$. A diferença de potencial inicial de um capacitor descarregado é zero, e após o completo carregamento é igual a diferença de potencial da fonte de alimentação.

Um capacitor possui uma carga elétrica proporcional à diferença de potencial aplicada entre seus eletrodos, e dessa, proporcionalidade surge uma constante que é chamada de capacitância, que pode ser calculada pela Equação 1 [57,58].

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{Q}{E.d} \quad (1)$$

Q = Carga elétrica do capacitor [C];

V= Diferença de potencial [V];

C= Capacitância [F];

E = Campo elétrico gerado nas placas do capacitor [N/C];

d = Distância entre as placas carregadas [m];

Interpretando a Equação 1 é possível entender que a capacitância é a capacidade de armazenar carga para uma dada diferença de potencial. A unidade de medida da capacitância é o Farad, que é o mesmo que o equivalente a 1 Coulomb por 1 Volt aplicado nos eletrodos. A unidade de 1 Farad é um valor muito alto devido ao número de cargas elétricas necessárias para estabelecer esse valor unitário, por isso é comum encontrar valores da ordem de μF ou até nF em dispositivos comerciais. Quando um capacitor está sendo carregado, ocorre a produção de um campo elétrico entre as placas ($V=E.d$). Dessa forma, o trabalho gerado pelo processo de carga é o mesmo trabalho necessário para instaurar este campo elétrico e o trabalho realizado pela fonte para carregar um capacitor é transformado em energia elétrica do campo elétrico, que é utilizada no processo de descarga no circuito elétrico onde o capacitor se encontra [57,58].

Em um circuito elétrico podem existir vários capacitores em série ou paralelo. Com o intuito de simplificar os cálculos, os capacitores podem ser substituídos por um capacitor equivalente, assim como ocorre com resistores elétricos. Quando se considera capacitores em paralelo, implica-se que ambas as placas de um capacitor estão ligadas diretamente nas placas de outro capacitor e assim por diante. Com isso, tem-se a mesma diferença de potencial entre todas as placas. Uma vez que a carga total é a soma de todas as cargas dos capacitores, o capacitor equivalente pode ser definido pelo somatório das capacitâncias dos capacitores em paralelo, conforme a Equação 2 [57,58].

Figura 3 - Capacitor eletrolítico comercial.



Fonte: Do Autor, 2019

$$C_{eq} = \sum_{j=1}^n C_j \quad (2)$$

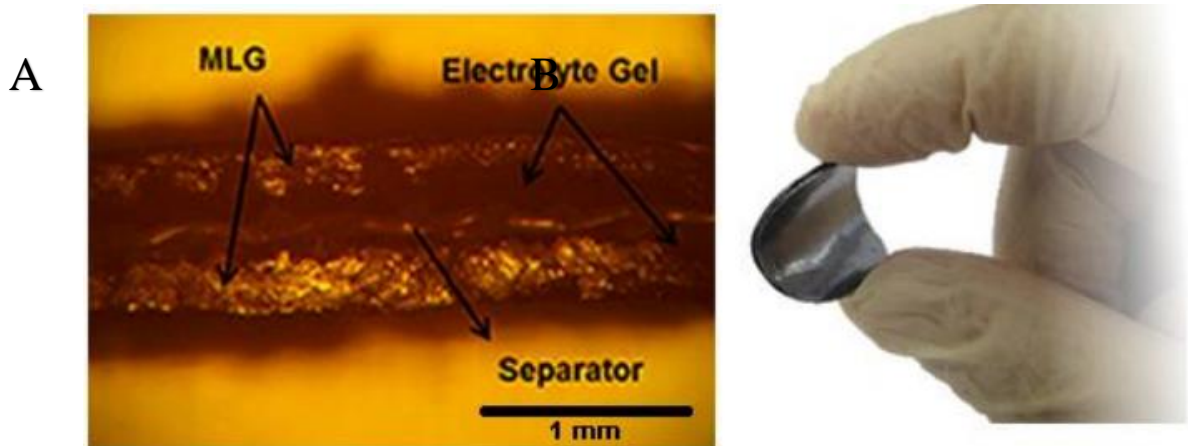
Já em um circuito onde os capacitores estão em série, considera-se que eles são ligados em sequência e uma diferença de potencial é aplicada entre o primeiro e o último capacitor da sequência, assim todos armazenam a mesma carga elétrica. Para o cálculo da capacitância equivalente, tem-se que a carga elétrica é a mesma para todos, e a diferença de potencial é única para cada capacitor sendo a diferença de potencial total a soma destas. Dessa forma a equação pode ser generalizada, conforme a Equação 3 [57,58]:

$$C_{eq} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C_j} \quad (3)$$

A capacitância de um capacitor pode ser aumentada, preenchendo o espaço vazio entre as placas com um material dielétrico, que em geral é um isolante. Cada material possui um valor próprio para sua constante dielétrica, que multiplica a capacitância final do dispositivo. O dielétrico também limita a diferença de potencial máxima, denominada potencial de ruptura, evitando que ocorra o transporte de cargas entre as placas, sendo o campo elétrico máximo suportável uma característica própria do material. Os dielétricos podem ser classificados em dielétricos polares quando suas moléculas apresentam momento dipolar elétrico permanente, ou dielétricos apolares quando as moléculas apresentam momento dipolar induzido pelo campo elétrico do capacitor [57,58].

Quando as placas do capacitor estão carregadas ocorre a formação de um campo elétrico entre elas que faz com que as moléculas do dielétrico sejam atraídas no sentido oposto, ou seja, polariza as moléculas de acordo com o inverso da polarização do eletrodo. Assim, as moléculas criam dentro do dielétrico uma região carregada positivamente e uma região carregada negativamente, gerando um campo elétrico de sentido oposto e menor intensidade do que o campo elétrico gerado nas placas do capacitor. Dois fenômenos podem acontecer com isso, o primeiro é que a diferença de potencial do capacitor desligado da fonte diminui e a carga elétrica se mantém constante, e o outro é que as cargas elétricas do capacitor aumentam quando este está ligado à fonte enquanto a diferença de potencial se mantém igual à da fonte. Analisando as duas situações por meio da Equação 1, conclui-se que em ambos os casos a capacitância aumenta [57,58].

Figura 4 - (A) Imagem de microscopia eletrônica do supercapacitor e (B) demonstração da flexibilidade do supercapacitor.



Fonte: Adaptado de [15]

Os supercapacitores de estado sólido (*All solid state supercapacitors - ASSSCs*) flexíveis de dupla camada elétrica, não dependem de reações químicas de oxidação e redução como as baterias nos processos de carga e descarga, e vem sendo largamente estudados com o intuito de desenvolver equipamentos que possam armazenar de maneira eficiente energia elétrica para suprir a crescente demanda em equipamentos portáteis [59]. Os supercapacitores possuem uma vida útil maior do que as baterias, devido aos processos serem de origem eletrostáticas. Estes possuem dois eletrodos de material condutor elétrico, poroso e de elevada área superficial como o grafeno ou o nanotubo de carbono, por exemplo. Entre os eletrodos é colocado um eletrólito sólido contendo sais, moléculas orgânicas, entre outros. Porém uma limitação destes dispositivos é a baixa densidade de energia quando comparada com as baterias. Os

supercapacitores armazenam cargas principalmente na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Essa região é conhecida como dupla camada elétrica. Este processo ocorre de maneira semelhante aos capacitores tradicionais, com a polarização dos eletrodos e atração dos íons ou moléculas de carga oposta gerando a dupla camada elétrica [59].

2.2.2 Sensores eletroquímicos

As técnicas eletroanalíticas se baseiam em sinais elétricos gerados por reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos. As grandezas elétricas medidas são, corrente, potencial elétrico e carga. As células eletroquímicas requerem uma fonte de energia que irá polarizar dois eletrodos: um negativo que reduz, chamado de cátodo, e um positivo que oxida chamado de ânodo. Basicamente, um eletrodo doa elétrons (cátodo) e o outro recebe elétrons (ânodo). Além dos eletrodos as células eletroquímicas também necessitam de uma solução que permita uma condução elétrica entre os eletrodos, esta solução é chamada de eletrólito suporte, que pode ser um sal, um ácido ou uma base diluída em um solvente inerte com o analito, mas que seja capaz de solubilizá-lo. De acordo com a resposta elétrica tem-se uma técnica de eletroanálise. Algumas técnicas, como a potenciometria, necessitam de dois eletrodos pois neste caso não há passagem de corrente elétrica. Enquanto isso outras necessitam de três eletrodos, como a voltametria em que se utiliza o contra eletrodo para que ocorra a passagem de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. [60–62].

Os eletrodos utilizados são chamados de eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo. O eletrodo de referência possui um potencial estável durante a análise sendo utilizado como parâmetro para comparação com o potencial do eletrodo de trabalho, onde o potencial varia de acordo com as reações químicas que ocorrem na interface eletrodo-solução, entre o analito e o eletrodo de trabalho, sendo este o eletrodo onde ocorrem as medidas. Já o contra eletrodo serve para manter o equilíbrio iônico com o eletrodo de trabalho, ou seja, ele sofre a polarização oposta ao do eletrodo de trabalho, em caso de análises com dois eletrodos (potenciometria), o contra eletrodo é dispensado. As reações que ocorrem na interface eletrodo-solução, geram a resposta elétrica que possui relação com a concentração do analito na solução, estas reações são de transferência de elétrons, ou seja, de oxidação ou redução do analito. Na interface ocorre o fenômeno de dupla camada elétrica, que é uma região onde as partículas carregadas ou os dipolos orientados são atraídos pelo eletrodo de polarização oposta, gerando uma corrente capacitiva que é um problema para os estudos em eletroanálise [60,61].

Os eletrodos de referência mais utilizados são os de calomelano e de prata/cloreto de prata, enquanto os contra eletrodos costumam ser de carbono ou platina. O desempenho do sensor depende do material que constitui o eletrodo de trabalho, pois as reações de oxidação-redução que ocorrem com o analito e as grandezas elétricas medidas nas análises são dependentes do material do eletrodo. Eletrodos de carbono e metais nobres, principalmente platina e ouro, são considerados eficientes. O carbono chama atenção como eletrodo devido a sua ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, ótima estabilidade química de superfície, baixo custo e inércia química. Porém a taxa de transferência de elétrons é inferior aos dos metais nobres. A modificação superficial do eletrodo de trabalho pode melhorar a detecção dos analitos, isto ocorre pois as modificações afetam as reações de transferência de elétrons. Com isso pode ocorrer a melhora da sensibilidade e/ou estabilidade dos sensores eletroquímicos [61]. Na literatura recente, as técnicas mais utilizadas para a modificação de eletrodos de carbono para aplicação em eletroanálise, são polimento mecânico, limpeza com solventes, tratamento térmico a vácuo, tratamento térmico a laser, tratamento de plasma de micro-ondas ou radiofrequência e polarização eletroquímica [63].

2.3 PLASMA REATIVO

Quando o gás é ionizado, ou seja, doa ou recebe elétrons, seu estado físico é alterado para a forma de plasma. Simplificadamente, podemos dizer que o plasma é um gás parcialmente ionizado, pois possui partículas positivas, negativas e neutras. Para que ocorra a ionização, é necessário fornecer energia ao gás, que pode ser por meio de descarga de corrente contínua, descarga de rádio frequência ou micro-ondas [64]. Esta energia pode ser transferida através do plasma de quatro maneiras: primeiro devido a aceleração de elétrons livres causada pelo campo elétrico; pelas colisões dos elétrons com as moléculas do gás; pela difusão dos elétrons e moléculas energizados em direção às paredes do reator e à superfície do substrato, onde sua energia é dissipada; e por último pela aceleração dos íons nas paredes da câmara e substrato devido ao "campo de bainha" próximo a ele [64].

No plasma são gerados fótons que são responsáveis pela luminosidade, elétrons, íons, átomos e moléculas neutras. Dentro da descarga luminosa ocorrem colisões entre todos estes componentes, mas as colisões mais importantes são entre os elétrons. As colisões podem ser elásticas (energia cinética conservada) ou inelásticas que são responsáveis por manter a descarga luminosa e a ionização dos átomos. A principal colisão inelástica ocorre quando um elétron disperso no plasma se choca com um átomo e remove um outro elétron, com isso o

átomo passa a ser um íon positivo. Assim, o meio passa a contar com mais um elétron que pode ser excitado podendo produzir mais ionizações [65].

Devido aos processos de colisão que a descarga luminosa do plasma é mantida, sendo os principais: a excitação, quando o átomo recebe energia aos poucos de modo que seu elétron salte de nível quântico; a desexcitação (ou relaxamento), processo inverso da excitação em que o átomo libera energia retornando ao nível quântico anterior; a ionização, quando o átomo perde ou ganha um elétron e se torna um íon; e a recombinação que é o oposto da ionização, quando um íon volta ao seu estado neutro. Também ocorre colisão com as paredes do reator e com o substrato acarretando em perda de energia térmica e luminosa [65].

Ao entrar dentro de um reator de plasma, as moléculas do gás podem ter diferentes destinos. Primeiramente as moléculas se chocam e dissociam produzindo radicais livres, também ocorre a ionização, mas em menor taxa no início do processo. Os radicais livres podem colidir com o substrato, ou reagir com outros radicais e outras moléculas, produzindo novas moléculas que podem também colidir com o substrato. Uma fração do gás se choca com o substrato ou vai embora pela sucção da bomba de vácuo, sem ocorrer dissociação ou ionização [64].

Algumas observações mostraram que a taxa de bombardeamento de partículas no substrato aumenta, com o aumento da taxa de gás que entra no reator até uma certa quantidade de gás, e depois essa taxa de bombardeamento diminui, isto pode ser explicado pois quanto mais moléculas de gás estiverem no reator, menor o livre caminho médio para as partículas atingirem o substrato, ou seja, menos espaços vazios existem no reator para que as partículas ionizadas se choquem com o substrato, assim a probabilidade de que as partículas ionizadas se choquem umas com as outras aumenta, “desperdiçando” energia que poderia ser usada no bombardeamento do substrato. Como a formação do plasma depende da ionização do gás, é necessário que a quantidade de gás dentro do reator esteja dentro de uma dada faixa, pois pouco gás implica em poucas moléculas para serem ionizadas, e gás em excesso acarreta no caso citado em que as partículas ionizadas se choquem desperdiçando energia e impedindo que as moléculas de gás sejam ejetadas do reator antes que possam passar pelo processo de ionização [65].

Existem diferentes técnicas de processos de plasma, como a evaporação reativa ativada (ARE), a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), pulverização catódica (sputtering), entre outros. As configurações dos reatores e a fonte de excitação também podem variar dentro uma mesma técnica [64]. Os reatores utilizados nestas técnicas também possuem parâmetros variáveis como a frequência de excitação, que pode variar de 5 kHz até 5 GHz,

pressão de operação do gás variando entre 1 mTorr até 1 Torr, eletrodos que podem ser internos, externos, indutivos ou capacitivos, taxa de bombardeamento que pode variar de 10 Å/min até 10000 Å/min, formato do reator como por exemplo formato de barril, entre outros parâmetros [65].

2.3.1 Deposição de vapor químico assistida por plasma

A técnica de PECVD utiliza do plasma formado a partir de um gás inerte para deposição de filmes e tratamento de superfícies. Junto com esse gás inerte é possível inserir no reator gases não inertes e substâncias líquidas orgânicas ou inorgânicas, desde que essas passem para a forma de gás nas baixas pressões utilizadas nesta técnica. O PECVD é uma mistura das técnicas de CVD (deposição de vapor químico), em que a deposição de filme finos ocorre por meio de reação química entre um gás e um substrato aquecido, com a técnica de PVD (deposição de vapor físico), que a deposição de filmes é realizada por meio da evaporação, pulverização catódica e outros processos físicos para produzir vapores que reagem com o substrato [22].

Para que ocorra a formação de plasma no processo PECVD, é necessária uma fonte de energia externa, um sistema (bomba a vácuo) que permita a redução da pressão no interior da câmara do reator para que seja possível manter o plasma ativo e uma câmara de reação vedada que impeça o aumento da pressão. O plasma pode ser obtido apenas aquecendo o gás, porém as temperaturas para que isso ocorra seriam muito altas, tornando esse processo inviável. Assim, a melhor maneira de se produzir um plasma é por meio da energia elétrica (campo elétrico), mais especificamente, por descargas de frequência que podem ser do tipo frequência de áudio variando de 10 a 20 kHz, radiofrequência em 13,56 MHz ou frequência de micro-ondas na faixa de 2,45 GHz. O plasma resultante varia de acordo com a frequência utilizada [22,65].

Quando as moléculas e átomos neutros de reagente gasoso ou líquido são introduzidos no reator do PECVD, estes são ionizados ou podem ser excitados tornando-se reativos do ponto de vista químico. Estas partículas reativas em contato com o substrato podem gerar reações de implantação de átomos, geração de radicais livres, reações de polimerização, reação de remoção de material (etching), funcionalização, entre outros. Tudo isso ocorre em temperaturas muito inferiores às da técnica de CVD, graças a formação de descargas de plasma [22].

As reações de formação do plasma no PECVD são muito sensíveis e complexas, sendo que alterações externas e internas podem alterar no resultado. Como exemplos podem ser citadas a geometria do reator, tensão elétrica utilizada, pressão total de gás (ou gases), vazão do gás, frequência da fonte e temperatura interna, entre outros. O PECVD é conhecido por ser uma

técnica que não apresenta linha de visão, assim, toda a luz formada (plasma) envolve o substrato e, conseqüentemente, onde existe luz existem reações, logo esta técnica é interessante para ser utilizada em substratos com geometrias complexas. Outra vantagem desta técnica é a geração de pouco subproduto, podendo ser uma alternativa mais limpa do que muitos processos químicos convencionais [22].

Os estudos do método de PECVD surgiram com aplicações em microeletrônica como filmes de isolamento elétrico, filmes condutores, semicondutores e capacitores. Porém, hoje já existem aplicações na fabricação de circuitos integrados, transistores, revestimentos antirreflexo, células solares, aplicações fotônicas, embalagens de alimentos, aplicações biológicas e muitas outras [22].

2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS

2.4.1 Espectroscopia Raman

Uma molécula é formada por átomos que se ligam por meio de ligações químicas. Estas ligações podem ser consideradas elásticas, permitindo que as moléculas realizem movimentos vibracionais. Através desses movimentos é que as técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman conseguem determinar as informações dos níveis de energia, estrutura molecular ou ligações químicas dos materiais analisados [66].

Na espectroscopia Raman é utilizado o conceito de graus de liberdade que pode ser resumido como o número de variáveis essenciais para representar o movimento que uma partícula pode realizar. Com isso temos que um átomo possui um número de três graus de liberdade, e seu movimento ocorre ao longo de cada um dos três eixos de coordenadas cartesianas, logo uma molécula com n átomos possui o grau de liberdade no valor de $3n$. Esses movimentos podem ser divididos em translacional, no qual uma molécula gira de em torno de um eixo fixo imaginário; rotacional, em que a molécula gira em torno de si mesma; e vibracional, no qual as ligações químicas esticam e contraem variando a distância e o ângulo entre os átomos [66].

O conhecimento da simetria da molécula do material que se deseja estudar é de extrema importância, pois é a partir dela que se deve decidir entre a técnica Raman ou de espectroscopia infravermelha. O Raman apresenta melhor aplicação em moléculas com vibrações simétricas e apolares e no infravermelho as moléculas com vibrações assimétricas e polares. Algumas moléculas podem ser estudadas em ambas as técnicas e outras em nenhuma das técnicas, tudo

vai depender da simetria da molécula que pode ser dividida em planos de simetria, eixos de simetria e o centro de simetria [67].

Na espectroscopia Raman, o fóton (laser) com um dado comprimento de onda é aplicado em um material. Esta energia interage com suas moléculas, que absorvem os fótons do laser. Consequentemente, os átomos da amostra são excitados e emitem um outro fóton que possui uma energia que varia de acordo com o seu modo vibracional. Se o fóton emitido pelo material possuir energia igual ao do fóton inicialmente bombardeado na amostra, o que acontece é que o espalhamento da luz será elástico, caso contrário, ou seja, a energia do fóton reemitido é diferente do fóton bombardeado o espalhamento será do tipo inelástico, também conhecido como espalhamento Raman. Este espalhamento pode ser classificado em Stokes, quando o fóton emitido da amostra absorve energia por possuir a sua frequência inferior à do fóton incidente, ou anti-Stokes, quando o fóton emitido da amostra libera energia por possuir uma frequência maior do que a do fóton incidente. O espectro obtido é dependente do modo vibracional da molécula, sendo único para cada tipo de molécula, como se fosse uma impressão digital da molécula. No equipamento de espectroscopia Raman um feixe de laser é utilizado para excitar a amostra, e então os fótons emitidos passam por filtros específicos chegando, por fim, ao espectrômetro que converte esta energia em um espectro, que pode ser analisado [66–68].

2.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

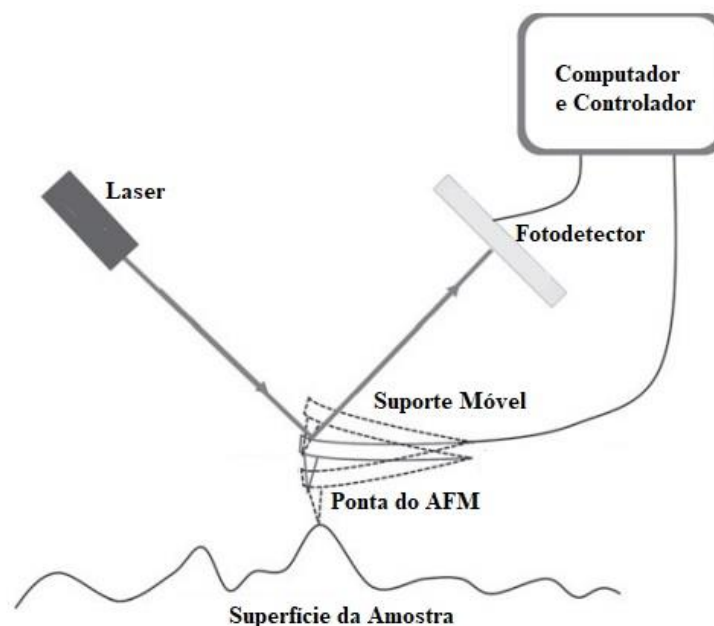
A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite analisar a estrutura morfológica de áreas da ordem de nano até micrometros quadrados da superfície do material de estudo. As imagens são obtidas basicamente por meio de uma sonda que é colocada em contato com a amostra e se movimenta varrendo toda a superfície do material analisado, fornecendo dados, que variam de acordo com a morfologia, para um computador que elabora a imagem topográfica da amostra. O AFM pode operar no modo estático (DC), também conhecido como modo contato, ou no modo dinâmico (CA), sendo que no primeiro a sonda não sofre vibração enquanto no segundo a sonda é excitada a uma certa frequência para que ocorra sua vibração. O modo dinâmico pode ser dividido de acordo com o seu modulo de vibração que pode ser por amplitude, que também é conhecido como modo de contato intermitente, ou frequência, que é conhecido como modo sem contato. A interação de repulsão que a sonda sofre quando entra em contato com a superfície é responsável por gerar a imagem [69].

No modo contato o cantilever é mantido a poucos Ångströms da superfície da amostra e a força entre a ponta do cantilever e a amostra é de repulsão. Nesse modo, a ponta faz um

contato físico leve com a amostra produzindo imagens com alta resolução. No modo de não contato o cantilever é mantido de dezenas a centenas de Ångströms da superfície da amostra e a força entre a ponta e a amostra é de atração, nesse caso a ponta oscila em alta frequência, a poucos nanômetros acima da superfície e a força total entre a ponta e a amostra é muito pequena. O modo contato intermitente é similar ao não contato exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tem um contanto intermitente e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato [69,70].

A aquisição de imagens no AFM funciona da seguinte maneira, a ponteira do microscópio se aproxima da amostra sendo atraída pela superfície devido as forças de atração entre os átomos. Essa atração aumenta até que a ponteira se aproxime muito da amostra, então os átomos de ambas ficam tão próximos que ocorre uma repulsão eletrostática que enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre átomos é da ordem de alguns Ångströms. Quando as forças se tornam positivas podemos considerar que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. Sobre a ponta do cantilever (sonda) é incidido um laser, que é refletido em direção a um detector, que converte o sinal recebido pelo laser em sinal elétrico e conseqüentemente em imagem. Esse laser se movimenta de acordo com o desvio sofrido pelo cantilever, devido às forças de interação entre a ponteira e a amostra [70]. A Figura 5 ilustra o funcionamento do AFM.

Figura 5 - Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica.



2.4.3 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria é uma técnica eletroquímica, em que é aplicada uma varredura de potencial elétrico, que varia sistematicamente para mais ou para menos, sobre um eletrodo estático onde é medida a corrente elétrica gerada. Existem muitos tipos de voltametria como a cíclica, de onda quadrada, de pulso diferencial, linear, entre outras. A voltametria é bastante utilizada em estudos de eletroquímica, em que os principais processos estudados com esta técnica são os processos de oxidação e redução das espécies do meio eletrolítico. Os processos de adsorção de elementos químicos na superfície do eletrodo e os mecanismos de transferência de elétrons nas superfícies dos eletrodos também podem ser estudados pela voltametria [60].

A voltametria cíclica (VC) é a técnica eletroquímica mais utilizada, pois ela permite uma caracterização qualitativa do eletrodo, sendo aplicada no estudo de redução e oxidação de compostos químicos, detecção de intermediários de reações e no acompanhamento de reações na superfície do eletrodo. Esta técnica raramente é utilizada em estudos quantitativos. Como o próprio nome diz, a voltametria cíclica gera um voltamograma cíclico com a corrente elétrica medida no eixo y, e o potencial aplicado no eixo x. Primeiramente, a varredura do potencial é feita em um sentido e depois retorna no sentido oposto fechando o ciclo, por exemplo de 0 V até 1 V e depois ela retorna de 1V para 0 V. Nesse caso, o potencial de 1 V é conhecido como potencial de inversão. O ciclo também pode fazer o caminho oposto (1 V até 0 V por exemplo), ser parcial, e ainda percorrer valores negativos de corrente e potencial. No voltamograma cíclico, para um mesmo valor de potencial existem dois valores de corrente, sendo uma chamada de corrente anódica e a outra catódica [60,61].

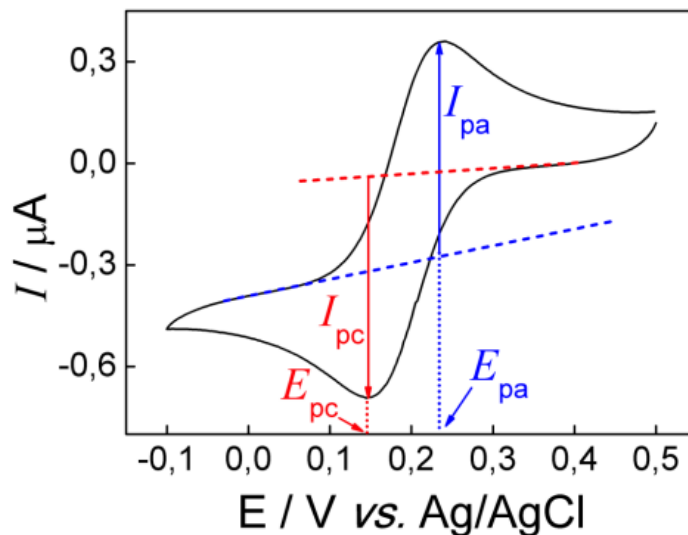
Na realização da análise do voltamograma cíclico, muitos parâmetros devem ser avaliados, mas os principais são as correntes de pico anódicas e catódicas, bem como os potenciais referentes a essas correntes. Simplificadamente, a corrente de pico catódica é o valor de corrente do pico formado quando ocorre uma redução. O mesmo vale para o pico anódico que indica uma oxidação. Os potenciais catódicos e anódicos são os potenciais referentes aos picos formados. A equação de Randles-Sevcik (Equação 4) permite o cálculo da corrente de pico para uma reação eletroquímica reversível, na temperatura de 25°C. Analogamente, também é possível estimar os outros parâmetros da equação com os valores de corrente de pico obtidos pela voltametria cíclica [60,61].

A partir da Equação 5, que determina a separação entre os potenciais de pico para reações reversíveis, é possível determinar o número de elétrons transferidos durante a reação eletroquímica. A mudança da velocidade de varredura aplicada na voltametria cíclica não

interfere nos valores dos potenciais de pico, ou seja, independente da velocidade de varredura os potenciais de picos serão sempre os mesmos. Os picos de oxidação e redução podem se repetir, por exemplo, um composto que oxida três vezes em potenciais diferentes, terá em sua voltametria cíclica três picos anódicos, dependendo da diferença de potencial entre os processos [61].

Os processos reversíveis apresentam uma rápida troca de elétrons, logo os processos quase irreversíveis são caracterizados por uma lenta troca de elétrons, que é evidenciada no gráfico por picos individuais de tamanhos reduzidos e amplamente separados. Já os processos totalmente irreversíveis apresentam um deslocamento do potencial de pico com a variação da velocidade de varredura. A voltametria cíclica também permite o estudo dos mecanismos de reações químicas que ocorrem antes e depois das reações de oxidação e redução, isto é analisado quando ocorre mudança no formato do voltamograma cíclico quando as velocidades de varreduras são alteradas, porém esta análise é apenas qualitativa. Os estudos dos processos de adsorção é uma outra aplicação desta técnica. Nesse caso é possível analisar o comportamento de reagentes e/ou produtos na interface do eletrodo com a solução [61].

Figura 6 - Demonstração de um voltamograma cíclico e suas correntes e potenciais de picos.



Fonte: Retirado de [72]

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (4)$$

Onde:

i_p = Corrente de pico [A];

n = número de elétrons;

A = Área eletroativa [cm²];

C = Concentração da solução [mol/cm³];

D = Coeficiente de difusão [cm²/s];

v = Velocidade de varredura [V/s].

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} \quad (5)$$

Onde:

ΔE_p = Variação do potencial de pico [V];

$E_{p,a}$ = Potencial de pico anódico [V];

$E_{p,c}$ = Potencial de pico catódico [V];

n = Número de elétrons;

A determinação da capacitância de uma célula eletroquímica também pode ser calculada a partir da área formada pelo voltamograma cíclico. Para este cálculo é utilizada a Equação 6, onde a integral de i por dV, corresponde a área do voltamograma cíclico. O cálculo da capacitância é muito útil para estudos de capacitores eletroquímicos [73].

$$C_e = x \cdot \frac{\int i \cdot dV}{\Delta V \cdot A \cdot v} \quad (6)$$

Onde:

C_e = Capacitância específica [F/cm²];

x = Número de eletrodos;

i = Corrente elétrica [A];

V = Potencial elétrico [V];

ΔV = Janela de potencial [V];

A = Área do eletrodo [cm²];

v = Velocidade de varredura [V/s];

2.4.4 Carga e descarga galvanostática

O método de carga e descarga galvanostática é outra forma de caracterização eletroquímica em que também é possível determinar a capacitância da célula eletroquímica. Nesse método, uma densidade de corrente constante é aplicada na célula, onde então é gerado um potencial elétrico que aumenta até um dado limite, ocorrendo assim o processo de carregamento da célula. Após atingir o potencial máximo, é aplicada uma densidade de corrente

com o mesmo valor da primeira aplicação, porém agora com sentido oposto (corrente negativa) fazendo com que o potencial decaia até o valor próximo do inicial, ocorrendo o processo de descarga da célula. Também é possível medir o tempo em que ocorrem os processos de carga e descarga [74].

A determinação da capacitância pelo método de carga e descarga galvanostática é feita por meio da Equação 7, utilizando-se parâmetros obtidos na voltametria cíclica e no próprio gráfico de carga e descarga. Analisando a linearidade das curvas de carga e descarga do gráfico é possível aferir se as reações faradaicas são influentes ou não dentro do processo, sendo que no caso de as linhas formarem um triângulo perfeito os processos faradaicos podem ser considerados desprezíveis [75]. Processos faradaicos se referem às situações em que a corrente é gerada pela transferência interfacial de elétrons [76]. A durabilidade da célula eletroquímica também pode ser testada aplicando diversos ciclos de carga e descarga. Assim é possível estimar a queda de eficiência de capacitores eletroquímicos, após vários ciclos [75].

$$C_e = x \frac{i}{A \frac{dV}{dt}} \quad (7)$$

Onde:

C_e = Capacitância específica [F/cm²];

x = Número de eletrodos;

i = Corrente elétrica aplicada na carga e descarga galvanostática (positiva) [A];

A = Área do eletrodo [cm²];

dV/dt = Inclinação da corrente de descarga.

De posse das informações obtidas pelo método de carga e descarga galvanostática, também são determinadas a densidade de energia (E_{Cell}) e a densidade de potência (P_{Cell}) dos capacitores. A densidade de energia refere-se a energia total que a célula é capaz de armazenar por área de eletrodo, obtida pela Equação 8. Já a densidade de potência refere-se ao quão rápido a célula consegue fornecer sua energia armazenada, e é obtida pela Equação 9 [75,77].

$$E_{Cell} = \frac{C_e \cdot \Delta V^2}{x \cdot 3600} \quad (8)$$

$$P_{Cell} = \frac{E_e \cdot 3600}{\Delta t} \quad (9)$$

Onde:

E_{Cell} = Densidade de Energia [Wh/cm²];

P_{Cell} = Densidade de Potência [W/cm²];

C_e = Capacitância específica [F/cm²];

x = Número de eletrodos;

ΔV = Janela de potencial [V];

Δt = tempo de descarga [s];

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

2.5.1 Teste ANOVA

O teste ANOVA inicia-se com um teste de hipótese, que nada mais é do que a comprovação ou reprovação da hipótese formulada, a partir de uma pressuposição. O teste é dividido em duas hipóteses, sendo a primeira a hipótese nula (H_0) que testa se as médias entre duas diferentes amostras são iguais, e a hipótese alternativa (H_1) que testa se as médias entre duas diferentes amostras são diferentes. A hipótese alternativa pode ser formulada para uma média ser apenas maior, apenas menor, ou apenas diferente (independe se for maior ou menor). O teste de hipótese sempre parte do princípio de aprovar ou refutar a hipótese nula, caso ela seja refutada, a hipótese alternativa é aceita. Os teste de hipótese são representados da seguinte forma, onde μ é média da amostra 1 ou 2 [78,79]:

- a) $H_0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2$;
- b) $H_1 \rightarrow \mu_1 \neq \mu_2$ (bicaudal) ou
- c) $H_1 \rightarrow \mu_1 > \mu_2$ (monocaudal) ou
- d) $H_1 \rightarrow \mu_1 < \mu_2$ (monocaudal).

Sempre existe a possibilidade de se cometer um erro ao aceitar ou rejeitar a hipótese nula. Assim, existem dois tipos de erros que devem ser levados em conta, ao concluir um resultado estatístico. O primeiro é o erro do tipo I que ocorre quando se rejeita H_0 quando este é verdadeiro e o segundo erro, é o oposto, é quando se aceita H_0 quando este na verdade é falso. Estes erros dependem do nível de significância (α), que é a probabilidade da hipótese nula ser aceita ou negada de forma errada. Para determinar o α é necessário determinar um erro máximo tolerado, sendo o erro do tipo I utilizado como referência, ou seja, deve ser definido um nível

de significância máximo para se tomar a decisão da hipótese nula. No caso de definição de um nível de significância de 1%, a decisão tomada aceitará, um erro tipo I de no máximo 1%. O que implica na confiança de 99% desta decisão. Caso o teste seja do tipo bicaudal o erro será de 0,5% para mais e para menos, totalizado um erro de 1% [78,79].

A escolha do nível de significância, deve ser tomada de acordo com o interesse do estudo, pois se a probabilidade de decisão do erro tipo I for muito pequena, a probabilidade de se cometer erro do tipo II seria muito grande. Assim, a decisão de qual é menos importante, depende do objetivo da análise, como por exemplo, verificar a eficiência de um determinado fármaco onde se compara os grupos controle e de tratamento. O intuito é verificar se o medicamento é eficiente, minimizando a chance de ocorrência do erro tipo I e evitando concluir que o remédio é eficiente quando na verdade não é, ou seja, neste caso é melhor cometer o erro do tipo II do que do tipo I. Os três níveis de significância mais utilizados são de 1, 5 e 10% [78,79].

Uma forma alternativa de rejeitar H_0 é por meio da probabilidade de significância, mais conhecida como valor-p. O método é semelhante ao teste de hipótese já comentado, diferindo no fato de que não é construído a região crítica. O que se faz é indicar a probabilidade de ocorrer valores da estatística fora da média observada, para o caso da hipótese H_0 ser verdadeira. O valor de p é calculado como sendo o valor da área a direita e/ou esquerda (depende se o teste é mono ou bicaudal) sob a curva normal, ou seja, o valor z é calculado. Então é definido a área sob a curva normal de acordo com os valores tabelados e então subtrai-se esta área de 1, obtendo o valor de p, que será o dobro no caso de um teste bicaudal. Quanto menor o valor de p, maior a probabilidade de que as médias sejam diferentes, então rejeita-se H_0 com maior certeza. Quanto maior p, maior a probabilidade de que as médias sejam iguais, então diminui a certeza da rejeição de H_0 [78,80].

Antes da realização do teste ANOVA, ou outros testes paramétricos, é necessário verificar a parametrização dos dados, ou seja, se a maioria das variáveis é normalmente distribuída. Estes tipos de testes são utilizados em comparações entre dois ou mais grupos, em que os parâmetros da amostra são o principal elemento de decisão. Para isso existem alguns testes como de Kolmogorov-Smirnov, e Shapiro-Wilks. Estes testes são comumente utilizado em amostras com $n > 100$, pois com amostras menores não é possível determinar se a variável possui distribuição normal [78].

O teste ANOVA, também conhecido como teste de variância, serve para comparar três ou mais médias populacionais, diferente do teste t que compara apenas duas. O teste ANOVA também pode ser aplicado em análises nas quais os elementos observados estejam classificados

em dois critérios, formando um cruzamento entre duas classificações. Assim os cálculos são realizados levando em conta um valor de ij dados formados por j colunas e i linhas. Para realização deste teste são utilizadas as seguintes equações [78,79]:

$$MSQc = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (x_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{\bar{x}})^2}{(r-1).(c-1)} \quad (10)$$

$$MSQe(A) = \frac{c \cdot \sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{r-1} \quad (11)$$

$$MSQe(B) = \frac{r \cdot \sum_{j=1}^c (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{c-1} \quad (12)$$

$$F = \frac{MSQe}{MSQc} \quad (13)$$

Onde:

$MSQc$ = Variabilidade Média da Soma dos Quadrados das diferenças casuais;

$MSQe$ = Variabilidade Média da Soma dos Quadrados das diferenças devido ao fator A ou B;

r = Número de grupo que estão sendo comparados (linha);

c = Número de casos dentro de cada grupo (coluna);

x_{ij} = valor de ordem i (linha) j (coluna);

\bar{x}_i = Média da linha i ;

\bar{x}_j = Média da linha j ;

$\bar{\bar{x}}$ = Média geral (todos os valores de x);

F = Quociente de Fischer.

Os testes de hipóteses do teste ANOVA são semelhantes ao já citado, porém possui k médias, referentes aos k grupos analisados. No caso de dois critérios o teste de hipótese irá conter dois H_0 , um para os dados da coluna e outro para os dados da linha. O teste de hipótese para o teste ANOVA pode ser apresentado da seguinte forma [78]:

- a) $H_0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$;
- b) $H_1 \rightarrow$ pelo menos um par de médias diferentes;

Assim, para rejeitar a hipótese de nulidade, basta que o teste ANOVA seja significativo para apenas uma média, ou seja, existe no mínimo um par de médias diferentes. Porém, esse

teste não informa a quantidade e nem quais as médias rejeitam a hipótese nula. Para isso existem outros testes que são aplicados após o teste ANOVA como o, Teste de Scheffé, Teste de Bonferroni, Teste de Tukey, Teste de Newman-keuls, entre outros[78,79].

2.5.2 Teste de Tukey

O Teste de Tukey é utilizado para determinar as diferenças significantes entre as médias de todos os grupos analisados no teste ANOVA, analisando dois a dois. Os resultados deste teste recebem o nome de diferença mínima significativa (DMS), pois representa a menor diferença em relação a um determinado nível de significância, por exemplo, $\alpha = 1\%$. Posteriormente a DMS é comparada com as diferenças absolutas entre as médias, tomadas aos pares. Então, aplica-se a regra de decisão de cada dupla, em que o valor desta diferença absoluta entre os “tratamentos” tomados aos pares é maior que a DMS, rejeita-se H_0 no caso de pelo menos um par de médias se diferirem entre si. No caso de todas as médias serem iguais, o H_0 é aceito. O Teste de Tukey é calculado pela equação, a seguir [78]:

$$t_s = \frac{|x_i - x_j|}{\sqrt{\frac{MSQc}{H_{ij}}}} \quad (14)$$

Onde:

t_s = Amplitude total estudentizada, ao nível α ;

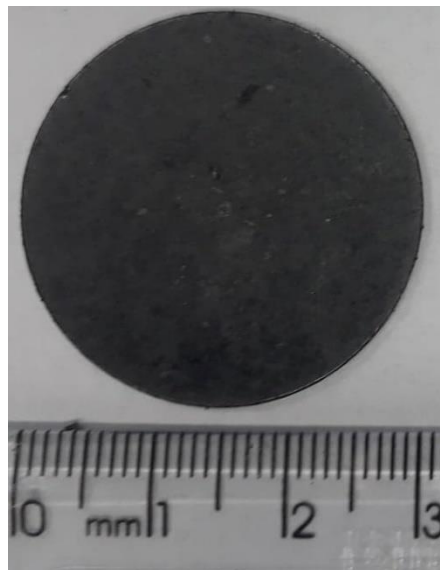
H_{ij} = Média harmônica do tamanho dos grupos i e j ;

3 METODOLOGIA

3.1 CONFECCÃO E TRATAMENTO DOS ELETRODOS EM PLASMA

O grafeno utilizado na confecção dos eletrodos foi obtido a partir da expansão térmica da grafite natural, fornecida pela empresa Nacional de Grafite Ltda, localizada em Itapecerica MG, conforme o proposto por Rouxinol et al. [36]. Para obter o grafeno foi feita uma solução de grafite, expandido termicamente, em álcool isopropílico na proporção de 1 mL de álcool isopropílico para 1 mg de grafite, esta solução foi esfoliada durante 3 horas em um banho ultrassônico. Após este tempo a solução foi despejada em uma superfície de vidro, e aquecida em 50°C até que todo o solvente fosse evaporado, restando assim apenas o grafeno de multicamadas (MLG). De posse do grafeno, foram preparados dez eletrodos de 80 mg cada. Estes eletrodos foram compactados em um molde circular de aço inox, a 20 kgf. Os eletrodos possuem diâmetro de 3 cm e área geométrica de 7,06 cm², conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Eletrodo circular de grafeno.



Fonte: Do Autor, 2019

Os eletrodos foram colocados individualmente em um suporte, que permite que ambos os lados do eletrodo sejam expostos ao plasma, dentro do reator do PECVD. Neste processo de tratamento, primeiramente é feito o vácuo dentro da câmara do plasma, depois os gases argônio (gás inerte) e oxigênio são adicionados. O gás argônio foi adicionado no reator até que a pressão atinja o valor de 0,35 Torr, posteriormente, o oxigênio foi acrescentado. A posição do suporte dentro do reator e o tempo de exposição também foram variados, de acordo com a Tabela 1,

onde a posição do suporte é considerada a partir da entrada do reator, ou seja, quanto maior a distância, mais perto da descarga do plasma o eletrodo foi tratado, sendo esta a região de plasma mais intenso. Dos dez eletrodos apenas um não foi tratado no plasma.

Tabela 1- Parâmetros de tratamento dos eletrodos.

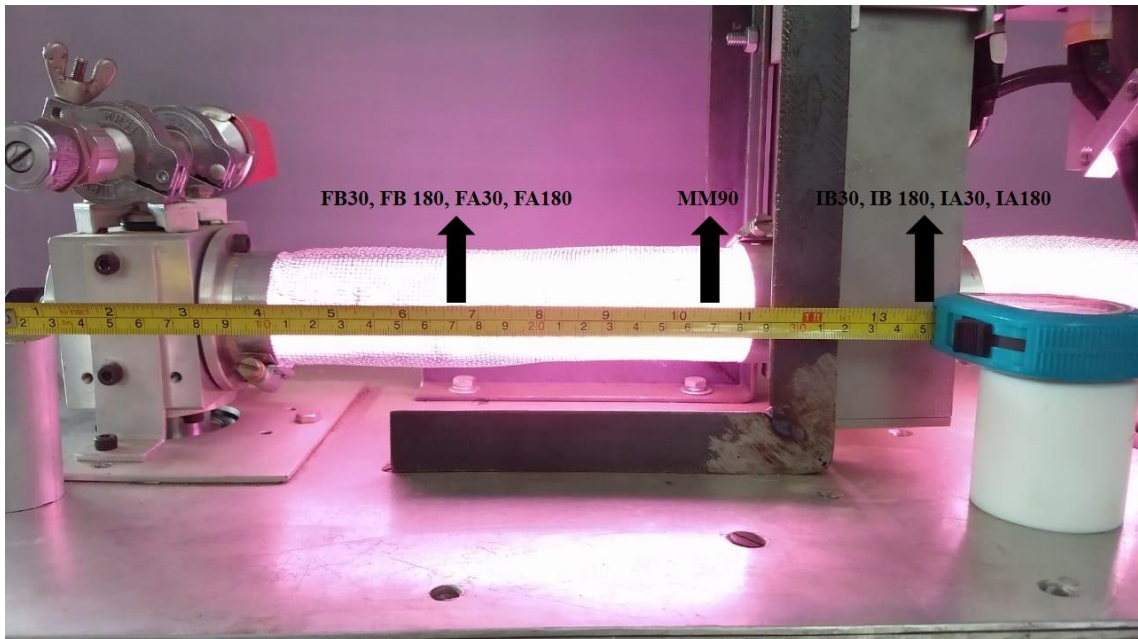
Eletrodo	Tempo [min]	Pressão de O₂ [Torr]	Posição do Suporte [cm]
MM90	1,5	0,2	27
FB30	0,5	0,05	17
FB180	3	0,05	17
FA30	0,5	0,4	17
FA180	3	0,4	17
IB30	0,5	0,05	35
IB180	3	0,05	35
IA30	0,5	0,4	35
IA180	3	0,4	35

Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

A Figura 8 apresenta o reator do PECVD, com plasma formado com identificação das posições dos referidos eletrodos apresentadas na Tabela 1. O nome dos eletrodos leva em consideração as condições de tratamento, onde a primeira letra indica a intensidade de plasma de acordo com a posição dentro do reator, sendo a letra F (fraco) referente a posição de 17 cm, a letra M (médio) referente a posição de 27 cm e a letra I (intenso) referente a posição de 35 cm. A segunda letra refere-se a pressão de oxigênio, sendo a letra A (alta) respectiva a 0,4 Torr, a letra M (médio) referente a 0,2 Torr e a letra B (baixa) respectiva a 0,05 Torr. O valor numérico corresponde ao tempo de tratamento em segundos, ou seja, 30, 90 ou 180 segundos.

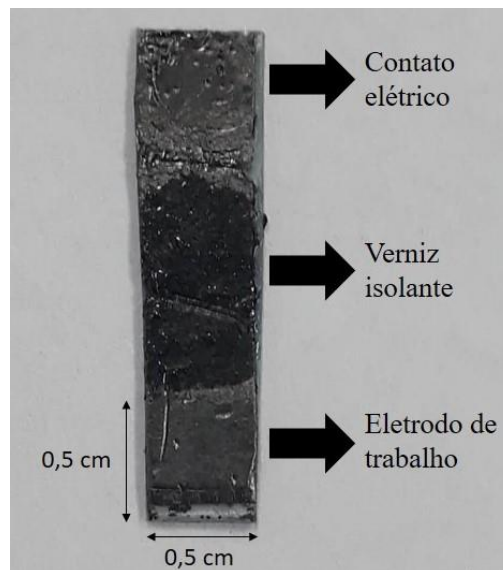
Após os tratamentos todos os eletrodos (inclusive o não tratado), foram cortados em formatos retangulares. As áreas dos eletrodos foram isoladas, em 0,5 x 0,5 utilizando um verniz automotivo e a parte de trás dos eletrodos foi colada, com fita dupla face, em um polímero de policloreto de vinila (PVC). Assim a área útil do eletrodo foi de 0,25 cm² com apenas uma face ficando exposta à solução. A Figura 9 apresenta um destes eletrodos.

Figura 8 - Reator de plasma em funcionamento com as posições de tratamento dos eletrodos.



Fonte: Do Autor, 2020

Figura 9 - Eletrodo de trabalho, de 0,5x0,5 cm apresentando a área de trabalho do eletrodo.



Fonte: Do Autor, 2019

3.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA E TESTES ELETROQUÍMICOS

Os eletrodos (com e sem tratamento) foram avaliados como eletrodo de trabalho da célula eletroquímica utilizada. O eletrodo de referência foi um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) com solução de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl, P.A da marca Synth) e o contra eletrodo foi um eletrodo de grafite termicamente expandido prensado a 200 kgf com 1

cm² de área. Empregou-se solução eletrolítica de ácido sulfúrico (H₂SO₄, da marca Sigma-Aldrich com pureza de 95,0-98,0%,) na concentração de 0,1 mol L⁻¹.

Foram realizados testes de voltametria cíclica em todos os eletrodos em cinco diferentes velocidades de varredura, sendo estas de 5, 20, 50, 90 e 200 mV s⁻¹, numa faixa de potencial de 0 a 0,7 V. De posse dos voltamogramas cíclicos, as capacitâncias de cada eletrodo foram determinadas por meio da Equação 6. Para o teste de carga e descarga galvanostática foram utilizadas as correntes (i) máximas positivas, obtidas pelo voltamograma cíclico nas respectivas velocidades de varredura. As correntes inseridas para a carga foram positivas (+i) e as correntes para a descarga foram negativas (-i), sendo ambas o mesmo valor numérico, alterando apenas o sinal. Após o teste foram obtidos os gráficos de carga e descarga e calculadas as capacitâncias por meio da Equação 7, apresentada no Tópico 2.4.4. As densidades de energia e densidades de potência também foram calculadas pelas Equações 8 e 9, respectivamente, também apresentadas no Tópico 2.4.4. Estes métodos de cálculos foram os mesmos apresentados no trabalho de Augusto et al. [15].

Os resultados estimados de capacitância por voltametria cíclica, capacitância por carga e descarga galvanostática, densidade de energia e densidade de corrente foram submetidos ao teste ANOVA, dois critérios, e complementada com o teste de Tuckey. Os cálculos foram realizados pelo software BioEstat 5.3. Os dois critérios selecionados foram: os eletrodos, que variaram de acordo com o tratamento no qual foram submetidos, como critério para a “coluna” e as velocidades de varredura como critério na “linha”. Os resultados foram obtidos por meio do valor-p, comparados, no primeiro critério, em duplas entre os diferentes eletrodos e no segunda critério, em duplas entre as velocidades de varredura. Os testes de hipóteses são os seguintes:

- a) $H_0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$;
- b) $H_1 \rightarrow \mu_1 \neq \mu_2 = \dots = \mu_n$ (pelo menos uma média diferente);

Posteriormente foram realizadas voltametrias cíclicas em soluções de 1 mmol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) e 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl) com o pH ajustado em 3, ambos os reagentes são P.A e da marca Synth. A faixa de potencial foi de -0,3 V até 0,7 V, nas velocidades de varredura de 5, 20, 50, 90 e 200 mV s⁻¹. Com isso, foram analisados como o tratamento em plasma influenciou na área eletroativa, por meio da Equação 4 [81], na capacidade de transferência eletrônica (reversibilidade) por meio da comparação da razão entre a intensidade de pico anódica (I_{pa}) e a intensidade de pico catódica (I_{pc}). Também

foi mensurada a diferença entre o valor do potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}), valores estes encontrados no ponto máximo de corrente nos processos de oxidação e redução. Estes resultados tem como finalidade avaliar a capacidade de transferência eletrônica e a reversibilidade do eletrodo, onde a razão das correntes de pico considerada ideal é de 1, e a diferença de potencial de pico ideal é 59 mV [61,82].

3.3 ESTUDOS DE CAPACITORES E POTENCIAIS SENSORES

Após as análises realizadas com os resultados dos testes eletroquímicos (tópico 3.2), os eletrodos foram separados em três eletrodos tratados em plasma e um sem tratamento, todos prensados a 20 kgf para serem caracterizados como capacitores. Outros três eletrodos tratados e um sem tratamento, todos prensados a 200 kgf para serem caracterizados em relação a sua transferência eletrônica para a potencial aplicação como sensores eletroquímicos. Essa variação da prensagem se deve ao fato dos eletrodos menos prensados serem mais capacitivos do que os eletrodos mais prensados, conforme exposto por Augusto et al.[15]. Este resultado também será demonstrado em tópicos posteriores do presente trabalho.

3.3.1 Supercapacitores ASSSCs

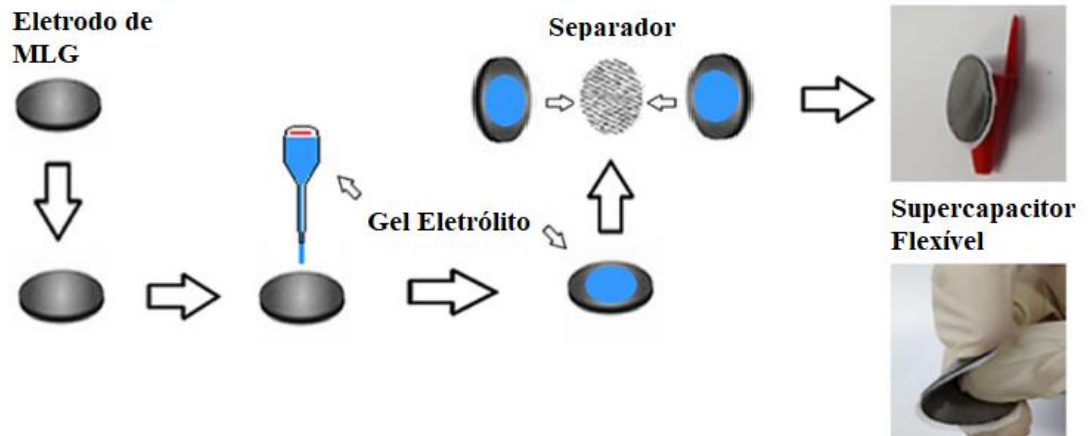
Após estimada as capacitâncias de todos os eletrodos por meio da voltametria cíclica e da carga e descarga galvanostática em solução de ácido sulfúrico, conforme explicado no tópico 3.2, foram selecionados três eletrodos. Estes eletrodos foram os únicos que apresentaram as capacitâncias pelos dois métodos (voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática), maiores do que as médias de todos os eletrodos para o respectivo método. Os supercapacitores possuem eletrodos prensados a 20 kgf.

Para a preparação dos capacitores foi seguida a metodologia apresentado por Augusto et al.[15] e Augusto et al.[45], conforme a Figura 10 e será detalhada a seguir. Os eletrodos testados como capacitores foram preparados da mesma forma que os eletrodos utilizados em solução, a única diferença é que eles não foram cortados, ou seja, eles continuaram com o formato circular original de aproximadamente 7,06 cm² de área e diâmetro de 3 cm. O supercapacitor foi constituído por dois eletrodos, de 40 mg cada, separados por 1 g de gel eletrólito, sendo 0,5 g em cada eletrodo e um separador de poliéster entre os eletrodos.

O gel eletrólito foi preparado aquecendo uma solução aquosa de ácido sulfúrico de 1 mol L⁻¹ e 1 g de Álcool polivinílico (PVA), da Sigma Aldrich com pureza de 99% hidrolisado,

para 10 mL de água deionizada. A solução é aquecida a aproximadamente 80°C, e agitada por um agitador magnético em 1400 RPM, por cerca de 20 minutos.

Figura 10 - Representação esquemática da confecção do supercapacitores ASSSCs.



Fonte: Adaptado de [45]

Figura 11 - Aparato para medição de supercapacitores ASSSCs.



Fonte: Do Autor, 2019

O gel pronto foi transferido por uma pipeta graduada de vidro e espalhada utilizando um bastão de vidro por toda a superfície dos eletrodos. Os eletrodos (separados) são colocados dentro da estufa aquecida em 50°C, por aproximadamente uma hora, e então o separador é colocado entre os dois eletrodos formando uma espécie de “sanduíche”, conforme apresentado na Figura 10. O capacitor então permanece por mais uma hora na estufa e depois é guardado dentro de um dessecador a vácuo para finalizar o processo de secagem do gel, formando assim um eletrólito sólido.

As caracterizações eletroquímicas dos capacitores e os cálculos das capacitâncias foram feitas por meio de resultados de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática, exatamente da mesma forma que para os eletrodos em solução. Uma particularidade dos

supercapacitores no estado sólido, foi que as medidas de voltametria cíclica foram realizadas com dois eletrodos e não em três, como de costume. Para isso foi utilizado um “alicate” adaptado, conforme é mostrado na Figura 11.

3.3.2 Eletrodos com potencial para aplicação em sensores eletroquímicos

Dos testes iniciais foram selecionados outros três eletrodos, para aplicações em sensores. Os critérios de seleção foram a razão entre as correntes de pico anódica e catódica e a diferença de potencial anódico e catódico. Assim, como já citado, quanto mais próximo de 1 for o valor encontrado na razão das correntes de pico melhor é a transferência eletrônica, ou seja, o processo apresenta boa reversibilidade, enquanto na segunda análise quanto mais próximo de 59 mV melhor será a reversibilidade do sistema para 1 elétron [72].

Após a seleção dos melhores eletrodos com potencial aplicação em sensores, estes foram refeitos desta vez prensados a 200 kgf e foram realizadas as voltametrias cíclicas em solução de 1 mmol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) e 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl) com pH ajustado em 3, da mesma forma que foi apresentado no tópico 3.2 “célula eletroquímica e testes eletroquímicos”. As análises de transferência eletrônica realizadas foram as mesmas apresentadas no tópico 3.2 e explicado no parágrafo anterior.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS

As características estruturais dos eletrodos foram analisadas utilizando a técnica de espectroscopia Raman. Foram obtidos três espectros de áreas representativas de cada amostra, utilizando um espectrômetro com intervalo de varredura do comprimento de onda entre 1000 à 2000 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi um espectrômetro WITec Alpha 300s confocal micro-Raman, com laser de 532 nm da Universidade Estadual de Londrina.

Também foi realizada a caracterização morfológica por meio da técnica de microscopia de força atômica, nos eletrodos com e sem tratamento. As medidas foram realizadas por um microscópio de força atômica Shimadzu SPM9700, em modo dinâmico, as imagens foram feitas nas dimensões de 2x2 μm e tratadas pelo software Gwyddion. As figuras estão disponíveis nos resultados e discussão e no Apêndice D.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TESTES ELETROQUÍMICOS INICIAIS

A Tabela 2 apresenta os resultados das caracterizações eletroquímicas, realizadas nos nove eletrodos tratados e no eletrodo não tratado. A segunda coluna apresenta as cinco velocidades de varreduras utilizadas. A terceira coluna apresenta o valor da área eletroativa estimada pela Equação 4, sendo n o número de elétrons envolvidos na reação redox, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a concentração analítica da espécie eletroativa e $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ o coeficiente de difusão da espécie eletroativa [83]. Foi feita uma relação entre a corrente de pico e a raiz da velocidade de varredura, obtendo-se assim uma correlação linear ($i_p \propto v^{1/2}$) [83], em que a inclinação desta reta (coeficiente angular) foi usada na Equação 4. A quarta e quinta coluna, apresentam, respectivamente, as capacitâncias estimadas pelo método de voltametria cíclica (Equação 6) e o método de carga descarga galvanostática (Equação 7). A sexta e sétima coluna, apresentam respectivamente, as densidades de energia (Equação 8) e a densidade de potência (Equação 9). A oitava coluna é a razão entre as correntes de pico anódica e catódica e a nona coluna é a diferença entre o potencial de pico anódico e catódico.

Da Tabela 1, que apresenta as condições de tratamento dos eletrodos, pode ser observado que as condições mais extremas dentre as variáveis de tratamento deste trabalho são 3 minutos, 0,05 Torr de oxigênio e suporte na posição de 35 cm (mais próximo da descarga do plasma) [65]. Relacionados os parâmetros de tratamento da Tabela 1 com os resultados apresentados no Tabela 2 é possível determinar algumas relações.

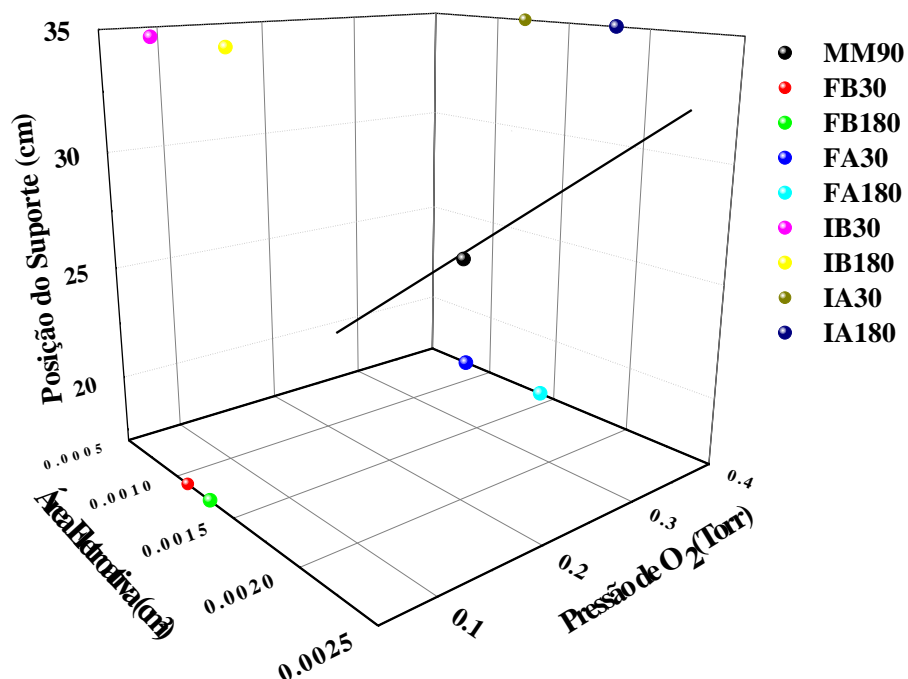
Todos os eletrodos apresentam área geométrica de $0,25 \text{ cm}^2$. O eletrodo MM90 foi o que apresentou a maior área eletroativa, de $0,0020 \text{ cm}^2$, equivalente a 0,8% da área geométrica. Este eletrodo foi tratado em condições médias (1,5 min, 0,2 Torr e 27 cm) em relação as variáveis de tratamento. Os outros quatro eletrodos (IA180, IB180, FA180 e FB180 em ordem decrescente de área eletroativa) de maior área eletroativa, foram todos tratados por 3 minutos. As áreas eletroativas destes eletrodos apresentam relações com o tratamento do plasma que podem ser observadas tais como:

- a) Aumento com o aumento da pressão de O_2 ;
- b) Aumento com o aumento da distância do suporte.

Os outros quatro eletrodos tratados (IA30, FB30, IB30 e FA30), foram tratados por 30 segundos. Estes eletrodos não apresentaram uma relação entre as áreas e os parâmetros de

tratamento, como no caso dos eletrodos IA180, IB180, FA180 e FB180. O eletrodo FA30 apresenta área maior do que o sem tratamento. O eletrodo FA30 apresentou a pior resposta eletroquímica, sugerindo que a condição de tratamento empregada na obtenção do eletrodo FA30, menor tempo (30 s), maior pressão de oxigênio (0,4 Torr) e maior distância da descarga do plasma (17 cm) não foi efetiva no tratamento superficial para estes fins. A Figura 12 ilustra a relação entre a área eletroativa, a pressão de oxigênio e a posição do suporte no tratamento.

Figura 12 - Gráfico de três eixos relacionando a área eletroativa com a posição do suporte e a pressão de O₂ utilizados no tratamento.



Fonte: Do autor, 2020

Em relação à capacitância estimada pelo método da voltametria cíclica, o eletrodo sem tratamento foi o que apresentou os maiores valores ($43.740 \mu\text{F cm}^{-2}$ em 5 mV s^{-1}). Dentre os eletrodos tratados, o eletrodo IA180 foi o que apresentou os maiores valores ($35.276 \mu\text{F cm}^{-2}$ em 5 mV s^{-1}). O eletrodo IA180 foi tratado com o maior tempo (3 min), maior pressão de gás (0,4 Torr) e suporte mais próximo da descarga de plasma (35 cm). Já entre as capacitâncias estimadas pelo método de carga e descarga galvanostática, foi o eletrodo IB30 que apresentou a maior capacitância ($41.612 \mu\text{F cm}^{-2}$ em 5 mV s^{-1}). Suas condições de tratamento foram no menor tempo (30 s), menor pressão de gás (0,05 Torr) e suporte mais próximo da descarga de plasma (35 cm), sendo a posição do suporte a mesma utilizada no tratamento do eletrodo IA180.

Por meio da análise de variância, pelo teste ANOVA com dois critérios, os resultados estimados pelo teste de voltametria cíclica, rejeitaram a hipótese nula para um nível de significância de 2,5% (5% no bicaudal) nos dois critérios. Isso significa que ocorreu alteração tanto para a influência dos tratamentos no plasma quanto para a variação da velocidade de varredura. Com o teste de Tuckey para o primeiro critério (eletrodos), com um nível de significância de 2,5%, foi identificado que o eletrodo IB30, IB180, IA180 e sem tratamento obtiveram melhora na capacitância nas comparações a seguir:

- a) Eletrodo IB180 quando comparado com os eletrodos MM90, FB30, FA180, IA30;
- b) Eletrodo IA 180 e o sem tratamento quando comparados com os eletrodos MM90, FB30, FB180, FA30, FA180, IA30.

Tabela 2 - Resultados das caracterizações eletroquímicas.

Eletrodo	v (mV/s)	A _e (cm ²)	C _{vc} (μF/cm ²)	C _{cd} (μF/cm ²)	E _{cell} (μWh/cm ²)	P _{cell} (mW/cm ²)	I _{pa} /I _{pc}	(Início)
								V _{pa} -V _{pc} (V)
MM90	5		19.886	14.424	1,96	0,08	0,90	0,098
	20		14.286	10.314	1,40	0,25	0,97	0,136
	50	0,0020	9.966	7.190	0,98	0,45	0,99	0,184
	90		7.937	5.519	0,75	0,60	1,07	0,223
	200		5.943	4.096	0,56	0,96	1,18	0,362
FB30	5		18.246	11.063	1,51	0,08	0,90	0,152
	20		12.173	7.960	1,08	0,22	0,88	0,244
	50	0,0011	8.102	5.900	0,80	0,38	0,90	0,328
	90		6.308	4.868	0,66	0,52	0,74	0,401
	200		4.500	3.803	0,52	0,78	0,33	0,538
FB180	5		24.143	13.343	1,82	0,09	0,72	0,114
	20		15.857	8.958	1,22	0,26	0,90	0,153
	50	0,0013	11.162	6.464	0,88	0,47	1,25	0,219
	90		8.875	5.169	0,70	0,67	0,94	0,278
	200		6.588	3.909	0,53	1,01	1,10	0,342

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Tabela 3 - Resultados das caracterizações eletroquímicas.

(Continuação)

Eletrodo	v (mV/s)	A_e (cm ²)	C_{vc} (μF/cm ²)	C_{cd} (μF/cm ²)	E_{cell} (μWh/cm ²)	P_{cell} (mW/cm ²)	I_{pa}/I_{pc}	V_{pa}-V_{pc} (V)
FA30	5		23.125	23.309	3,17	0,11	0,87	0,106
	20		15.105	15.417	2,10	0,28	0,80	0,144
	50	0,0008	10.430	11.310	1,54	0,50	0,83	0,156
	90		8.050	9.147	1,24	0,70	0,78	0,220
	200		5.611	6.632	0,90	1,08	0,76	0,312
FA180	5		20.290	23.605	3,21	0,09	0,82	0,140
	20		14.013	18.295	2,49	0,26	0,78	0,201
	50	0,0014	9.490	12.876	1,75	0,45	0,76	0,288
	90		7.437	9.744	1,33	0,64	0,86	0,220
	200		5.437	6.590	0,90	1,01	0,50	0,425
IB30	5		26.750	41.612	5,66	0,12	0,92	0,135
	20		18.377	30.798	4,19	0,34	1,06	0,186
	50	0,0010	12.941	21.356	2,91	0,59	0,90	0,265
	90		10.096	16.826	2,29	0,88	0,84	0,301
	200		7.298	11.610	1,58	1,39	1,04	0,385
IB180	5		33.421	22.704	3,09	0,16	0,85	0,095
	20		21.778	14.558	1,98	0,39	1,00	0,117
	50	0,0016	15.382	11.245	1,53	0,69	0,91	0,144
	90		12.040	8.901	1,21	0,93	0,96	0,171
	200		8.710	7.138	0,97	1,46	0,95	0,220
IA30	5		16.964	15.725	2,14	0,08	1,05	0,104
	20		12.594	11.423	1,55	0,21	1,00	0,141
	50	0,0012	9.250	8.195	1,12	0,39	0,97	0,185
	90		7.553	6.885	0,94	0,56	0,98	0,220
	200		5.710	5.009	0,68	0,91	1,15	0,332

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Tabela 4 - Resultados das caracterizações eletroquímicas.

(Fim)

Eletrodo	v (mV/s)	A_e (cm ²)	C_{vc} (μF/cm ²)	C_{cd} (μF/cm ²)	E_{cell} (μWh/cm ²)	P_{cell} (mW/cm ²)	I_{pa}/I_{pc}	V_{pa}-V_{pc} (V)
IA180	5		35.276	22.146	3,01	0,15	0,83	0,101
	20		24.824	14.925	2,03	0,43	0,96	0,135
	50	0,0018	17.294	10.447	1,42	0,73	0,99	0,172
	90		13.570	8.795	1,20	1,05	1,08	0,198
	200		9.892	6.613	0,90	1,62	1,14	0,266
Não tratado	5		43.740	31.343	4,27	0,18	0,89	0,092
	20		23.941	18.871	2,57	0,46	0,38	0,125
	50	0,0003	15.050	12.383	1,69	0,77	0,92	0,161
	90		11.188	9.878	1,34	1,05	0,79	0,641
	200		7.906	6.601	0,90	1,54	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Para o segundo critério do teste de Tuckey, também para um nível de significância de 2,5%, indicou que houve melhora da capacitância exceto, quando comparadas as velocidades de varredura de 50 mV s⁻¹ com 90 mV s⁻¹ e de 90 mV s⁻¹ com 200 mV s⁻¹. Logo, a análise estatística validou que o eletrodo sem tratamento de 20 kgf foi o mais capacitivo, e dentre os tratados o eletrodo IA180 foi o mais capacitivo, pelo cálculo da capacitância por voltametria cíclica.

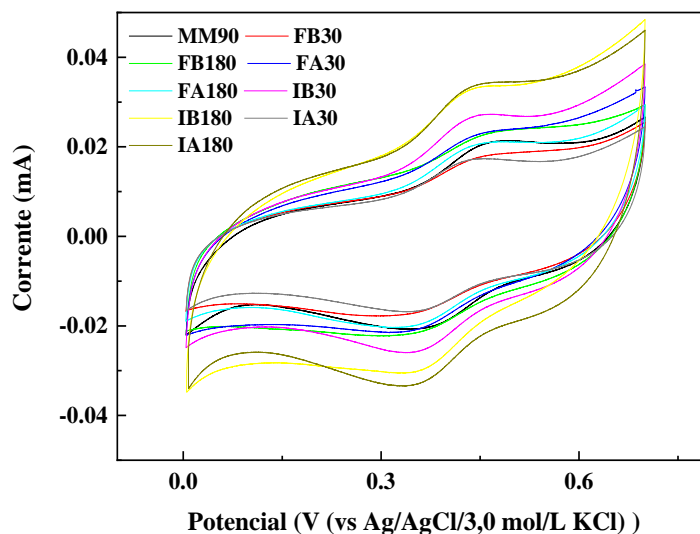
Para as capacitâncias estimadas pelo teste de carga e descarga galvanostática, o teste ANOVA dois critérios, para um nível de significância de 0,5%, rejeitou a hipótese nula para os dois critérios, ou seja, indicou melhora na capacitância para os dois critérios. O nível de significância foi reduzido em relação ao teste de voltametria cíclica pois, mais comparações haviam satisfeito o nível anterior de 2,5%, para o teste de carga e descarga galvanostática. Para o primeiro critério os eletrodos MM90, FA180, IB30 e sem tratamento, apresentaram melhora na capacitância nas comparações a seguir:

- a) Eletrodo FA180 quando comparado ao eletrodo FB30;
- b) Eletrodo IB30 quando comparado a todos;
- c) Eletrodo sem tratamento quando comparado aos eletrodos FB30 e FB180.

Para o segundo critério mantendo o nível de significância em 0,5%, o resultado obtido foi idêntico ao parágrafo anterior, ou seja, indicou que não ocorreu melhora da capacitância, apenas quando comparadas as velocidades de varredura de 50 mV s^{-1} com 90 mV s^{-1} e de 90 mV s^{-1} com 200 mV s^{-1} . Logo a análise estatística validou que o eletrodo IB30 foi o mais capacitivo, pelo cálculo da capacitância por carga e descarga galvanostática.

A Figura 13 apresenta os voltamogramas cíclicos, em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, na velocidade de 5 mV s^{-1} e a Figura 14 apresenta o gráfico de carga e descarga galvanostática nas maiores correntes de cada eletrodo, também em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, ambos os gráficos apresentam todos os eletrodos tratados. Na Figura 13 é perceptível que os eletrodos com maior área do gráfico apresentam maior capacitância, o que é justificado pela Equação 6. Na Figura 14 o tempo de carga e descarga (eixo x) não implica na melhor capacitância, pois como é verificado na Equação 7, a capacitância é proporcional à corrente e inversamente proporcional a inclinação da curva de descarga, apesar disso neste caso, o eletrodo IB30 apresentou o maior tempo. O APÊNDICE A apresenta os voltamogramas cíclicos individuais de cada eletrodo nas velocidades estudadas e o APÊNDICE B apresenta os gráficos de carga e descarga galvanostática individuais de cada eletrodo, e suas respectivas densidades de corrente.

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos realizados em 5 mV s^{-1} dos diferentes eletrodos tratados em solução de ácido sulfúrico.



A maior densidade de energia ($5,66 \mu\text{Wh cm}^{-2}$) foi obtida pelo eletrodo IB30 em 5 mV s^{-1} , enquanto a maior densidade de potência ($1,62 \text{ mW cm}^{-2}$) foi obtida pelo eletrodo IA180 em 200 mV s^{-1} . Assim o eletrodo IB30 na velocidade de 5 mV s^{-1} , foi o que mais armazenou energia por área, enquanto o eletrodo IA180 na velocidade de 200 mV s^{-1} foi o que conseguiu fornecer a energia armazenada mais rápido [75,77].

O teste ANOVA para a densidade de energia, com o nível de significância de 0,5%, apresentou um resultado idêntico ao teste de capacitância por carga e descarga galvanostática, para ambos os critérios, apresentados nas comparações a seguir:

- a) Eletrodo IA180 quando comparado ao eletrodo IB30;
- b) Eletrodo IB30 quando comparado a todos;
- c) Eletrodo sem tratamento quando comparado aos eletrodos IB30 e IA180;
- d) Não ocorreu melhora da capacitância apenas, quando comparado as velocidades de varredura de 50 mV s^{-1} com 90 mV s^{-1} e de 90 mV s^{-1} com 200 mV s^{-1} .

A observação acima é bastante intuitiva, pois a Equação 8 indica que a capacitância por este método é utilizada diretamente no cálculo da densidade de energia. Estes dados demonstram que o eletrodo IB30 tem os melhores resultados de densidade de energia.

Já para a densidade de potência o teste ANOVA no primeiro critério para um nível de significância de 0,5% rejeitou a hipótese nula. Os eletrodos IA180 e sem tratamento apresentaram as maiores densidades de potência nas comparações a seguir:

- a) Eletrodos IA180 e sem tratamento quando comparados aos eletrodos MM90, IB30.

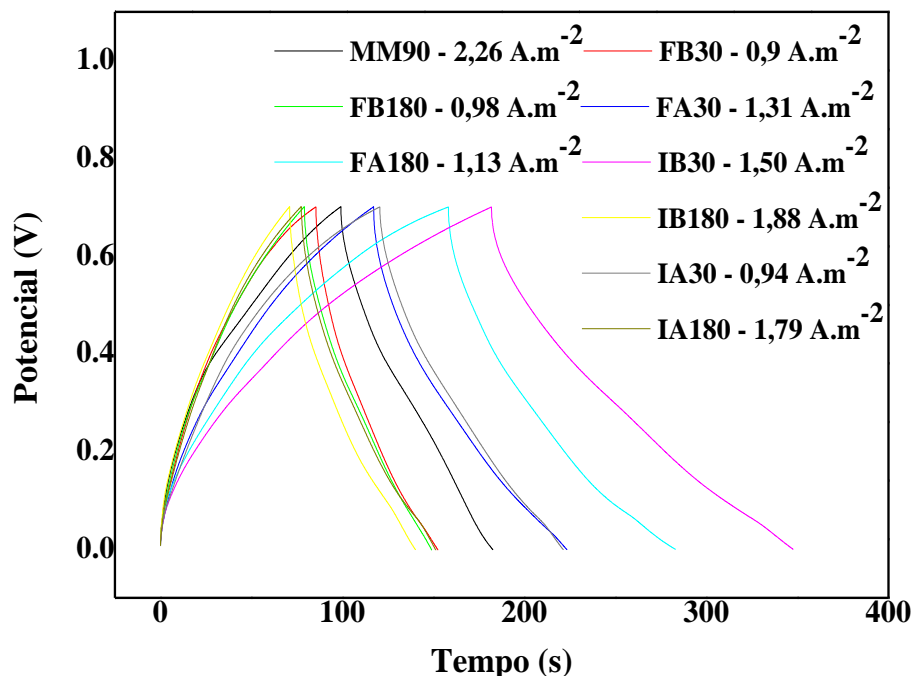
A hipótese nula também foi rejeitada no segundo critério, para o mesmo nível de significância. Neste caso somente na velocidade de 5 mV s^{-1} com a de 20 mV s^{-1} a hipótese nula foi aceita. Estes dados demonstram que o eletrodo IA180 apresentou os melhores resultados de densidade de potência.

Como já citado, a razão entre as correntes de pico anódica e catódica indica boa transferência eletrônica quando é próxima de 1. Os eletrodos que melhor satisfazem esta condição dentro de uma margem de 2% de variação para mais ou para menos, são os eletrodos MM90 em 50 mV s^{-1} (0,99), IB180 em 20 mV s^{-1} (1,00), IA30 em 20 mV s^{-1} (1,00) e 90 mV s^{-1} (0,98) e o IA180 em 50 mV s^{-1} (0,99). Os outros eletrodos apresentaram valores inferiores a 0,98 ou superiores a 1,02. Isso não implica em uma transferência eletrônica ruim, apenas foi

adotada uma margem de 2% para destacar alguns eletrodos e suas velocidades de varreduras. Os valores encontrados para todos os eletrodos em todas as velocidades estão na Tabela 2, destacando os eletrodos MM90, IB180, IA30 e IA180 com os melhores valores de razão das correntes de pico.

A diferença dos potenciais de pico anódicos e catódicos também foi analisada, sendo que valores mais próximos de 0,059 V, indicam melhor transferência eletrônica, de acordo com a equação de Nernst [61]. Esta diferença como mostrada na Tabela 2, aumenta à medida que a velocidade de varredura também aumenta, tal como evidenciado por Jones et al. [84]. Logo, os valores mais próximos do ideal são os obtidos com a menor velocidade. Porém, para um processo totalmente reversível, as velocidades de varredura não interferem nos potenciais de pico [61]. Assim, dentre os eletrodos tratados, o MM90 e o IB180 apresentaram os melhores valores na velocidade de 5 mV s^{-1} , sendo de 0,098 e 0,095 V, respectivamente.

Figura 14 - Gráfico de carga descarga galvanostática dos eletrodos tratados e suas respectivas densidades de corrente, em solução de ácido sulfúrico.



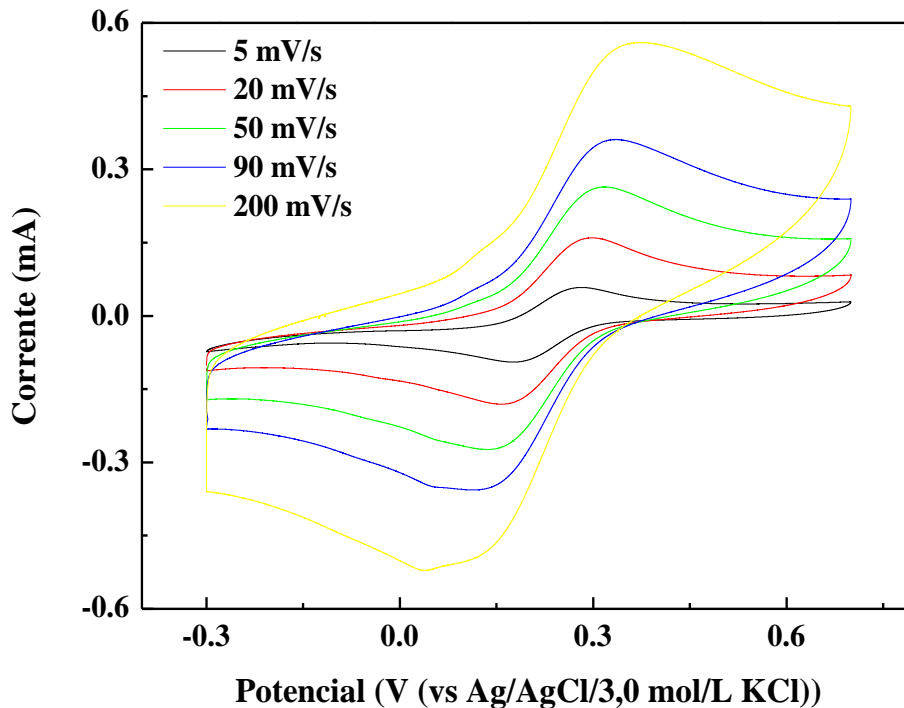
Fonte: Do Autor, 2019

Para os eletrodos sem tratamento não foram observados picos bem definidos quando submetidos à velocidade de 200 mV/s . Este fator demonstra que o tratamento em plasma

melhorou a transferência eletrônica do grafeno, o que também foi evidenciado por Pereira et al. [18], em eletrodos de grafite.

A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo IA30, em solução de 1,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 0,1 mol L⁻¹ de KCl com o pH ajustado em 3. O eletrodo IA30 foi escolhido para ilustrar esta análise, pois apresenta os melhores resultados da razão entre as intensidades de corrente de pico dentre todos os eletrodos. Na Figura 15 é possível notar dois picos em cada voltamograma, sendo um anódico da oxidação do par Fe^{II}/Fe^{III} variando de 0,28 V até 0,37 V (vs Ag/AgCl/3,0 mol/L KCl), e outro catódico referente a redução do par Fe^{III}/Fe^{II} variando de 0,17 até 0,04 V, de acordo com o aumento da velocidade de varredura. As condições de tratamento do eletrodo IA30 foram no menor tempo (30 s), na maior pressão de oxigênio (0,4 Torr) e mais próximo da descarga de plasma (35 cm). Os voltamogramas cíclicos dos demais eletrodos são apresentados no APÊNDICE C.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo IA30 em solução de 1,0 mmol/L de K₃[Fe(CN)₆] e 0,1 mol/L de KCl com o pH ajustado em 3.



Fonte: Do Autor, 2019

A Figura 16 apresenta os espectros Raman dos nove eletrodos tratados. Para todos os eletrodos, é possível notar duas bandas, aproximadamente na mesma posição em cada espectro.

A banda D é encontrada na região de 1360 cm^{-1} e a banda G na região de 1591 cm^{-1} . A razão entre a intensidade da banda D pela banda G (I_D/I_G), representa o grau de defeitos da amostra [85].

As razões entre as intensidades das bandas D e G, são apresentadas na Tabela 3. O eletrodo que apresentou o maior grau de defeitos foi o eletrodo FB180 e o que apresentou o menor foi o eletrodo FA180. Na ordem decrescente de razão I_D/I_G , tem-se os eletrodos FB180, IB180, MM90, IA180, FA30, FB30, IB30, IA30, FA180 e sem tratamento. Todos os eletrodos tratados apresentaram a razão I_D/I_G maior do que o eletrodo sem tratamento, isso é explicado quando se analisa a Figura 16, pois a intensidade da banda D do eletrodo sem tratamento é muito pequena quando comparada aos demais eletrodos, enquanto a banda G dentre todos os eletrodos apresentam uma maior aproximação.

Os eletrodos FB180 e IB180 foram tratados por 3 minutos com 0,05 Torr de oxigênio, porém em posições diferentes, sendo o eletrodo IB180 mais próximo da descarga de plasma, que é neste trabalho a condição mais agressiva [65]. Os eletrodos FB180 e IB30 possuem em comum apenas a pressão de oxigênio aplicada no reator. Dessa forma, temos indícios de que o fator que mais influenciou a geração de defeitos foi o tempo de tratamento do eletrodo no plasma, uma vez que o eletrodo FB180 ficou 3 minutos e o eletrodo IB30 apenas 30 segundos na descarga luminescente.

Tabela 5- Razões entre a intensidade das bandas D e G.

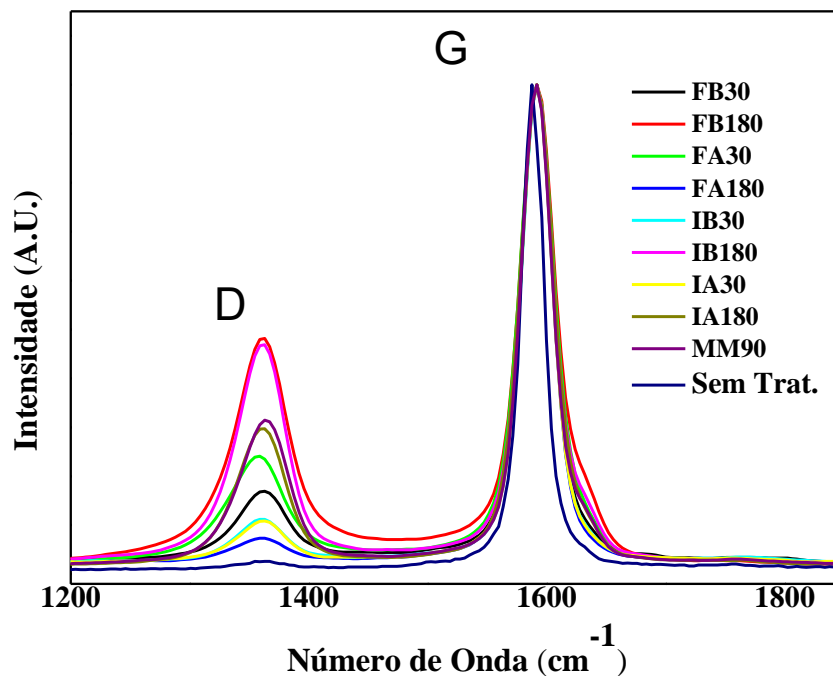
Eletrodo	I_D/I_G
MM90	0,320
FB30	0,172
FB180	0,495
FA30	0,246
FA180	0,075
IB30	0,114
IB180	0,479
IA30	0,111
IA180	0,302
Sem tratamento	0,026

Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as imagens da morfologia feitas por AFM, dos eletrodos sem tratamento, FB180 (maior grau de defeitos) e FA180 (menor grau de defeitos), respectivamente. Ambos os eletrodos tratados apresentaram a formação de impurezas, especialmente no eletrodo FB180, estas impurezas podem ser provenientes da adsorção de gases presentes no ambiente [86], bem como formação de carbono amorfo [87] durante o tratamento na descarga de plasma. Os eletrodos tratados também possuem os flocos de grafeno com bordas menos definidas do que o eletrodo sem tratamento.

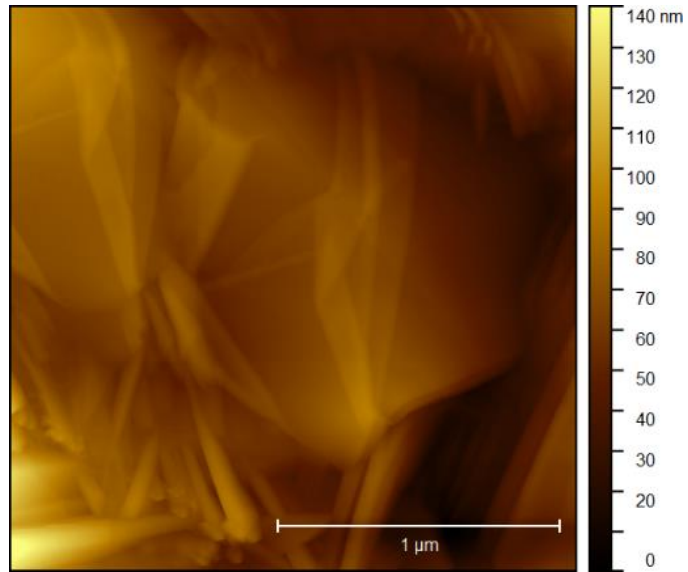
Com o software Gwyddion foi estimada a rugosidade das imagens de AFM, sendo que o eletrodo FB180 apresentou a maior rugosidade de todos (22,6 nm), enquanto o eletrodo FA180 possui uma rugosidade inferior (14,78 nm) ao eletrodo sem tratamento (15,14 nm). No APÊNDICE D são apresentadas as imagens de AFM dos demais eletrodos, sendo que os eletrodos (IB180, IA30 e IA180) tratados na posição de 35 cm e o eletrodo MM90, apresentam maior modificação em sua morfologia do que os eletrodos tratados na posição de 17 cm quando comparados aos eletrodos sem tratamento.

Figura 16 - Espectros RAMAN dos eletrodos com e sem tratamento em plasma.



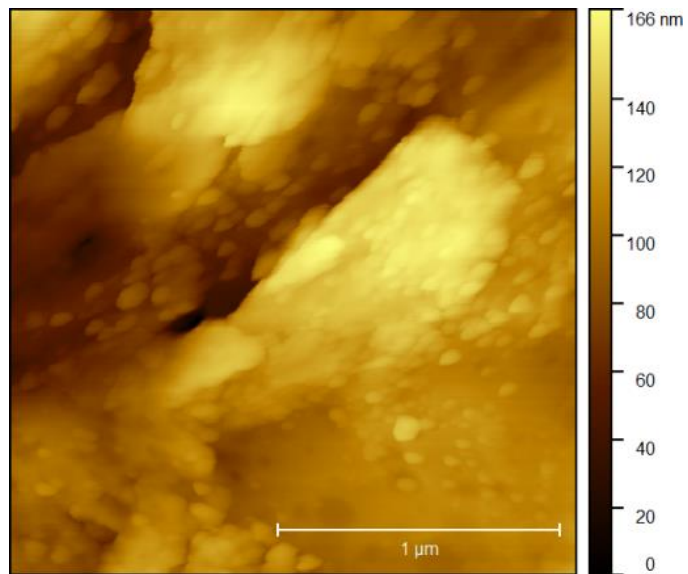
Fonte: Do Autor, 2019

Figura 17 - Imagem de AFM do eletrodo sem tratamento prensado em 20 kgf.



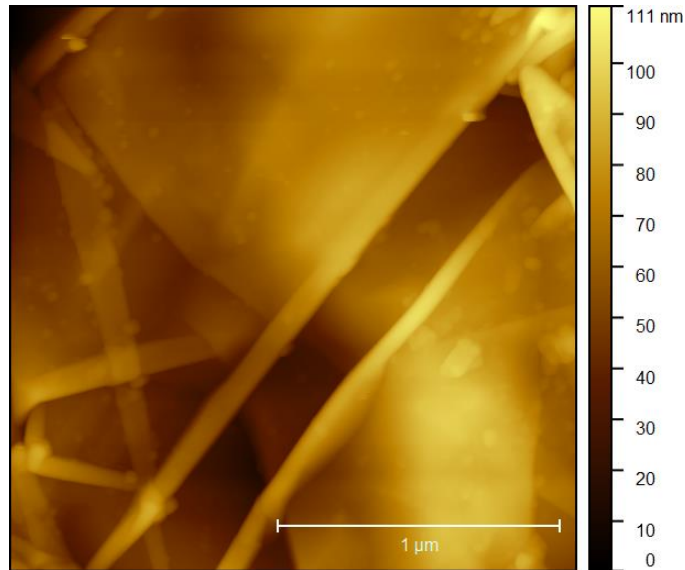
Fonte: Do Autor, 2019

Figura 18 - Imagem de AFM do eletrodo FB180.



Fonte: Do Autor, 2019

Figura 19 - Imagem de AFM do eletrodo FA180.

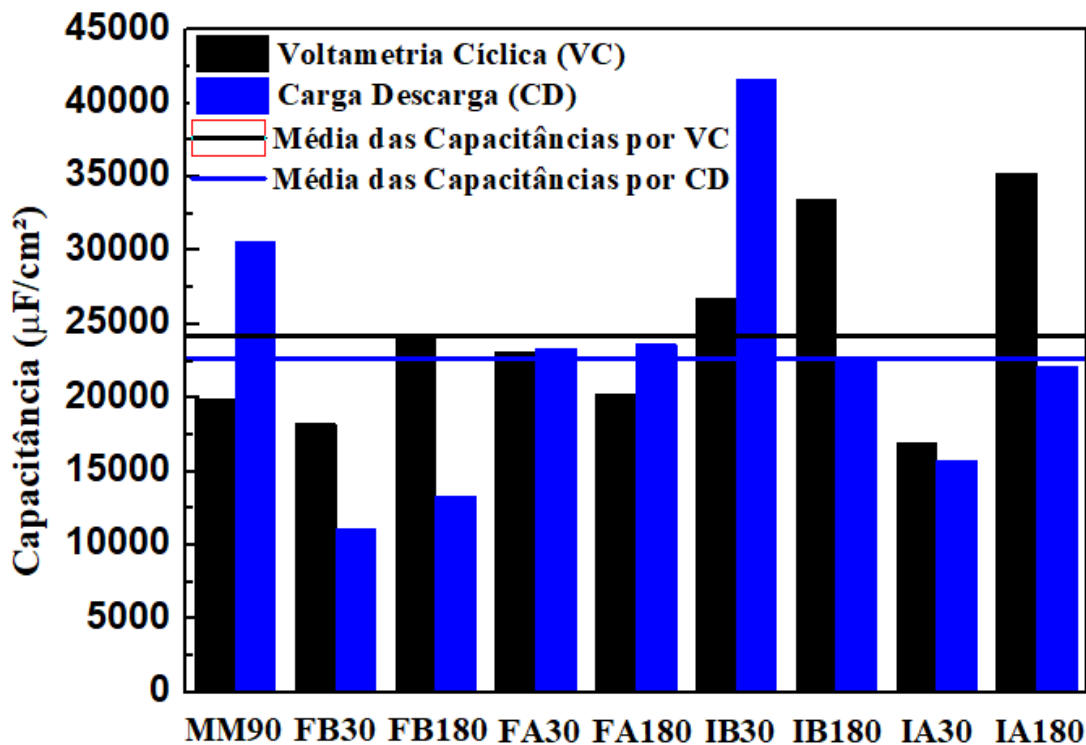


Fonte: Do Autor, 2019

4.2 SUPERCAPACITORES ASSSCs

Dos nove eletrodos tratados, foram selecionados três para serem caracterizados como supercapacitores eletroquímicos sólidos auto-suportados. Os eletrodos IB30, IB180 e IA180 foram escolhidos pois apresentam as duas capacitâncias acima das respectivas médias, nas melhores condições, ou seja, para menor velocidade de varredura no caso do teste de voltametria cíclica, e na maior densidade de corrente para o teste de carga e descarga galvanostática, como demonstra a Figura 20. Apesar do eletrodo IA180 não ter atingido a média do teste de carga e descarga galvanostática, o valor é muito próximo e a sua capacitância por voltametria cíclica é a maior de todas, sendo considerado melhor do que os outros não selecionados. A análise estatística serviu para reforçar a escolha desses três eletrodos, uma vez que o eletrodo IB30 apresentou os melhores resultados para o teste de capacitância por carga e descarga galvanostática, e o eletrodo IA180 obteve o melhor resultado para o teste de capacitância por voltametria cíclica. Já o eletrodo IB180 apresentou bom desempenho no teste de capacitância por voltametria cíclica. Em comum, estes eletrodos têm a posição de tratamento mais próxima da região de plasma mais intenso.

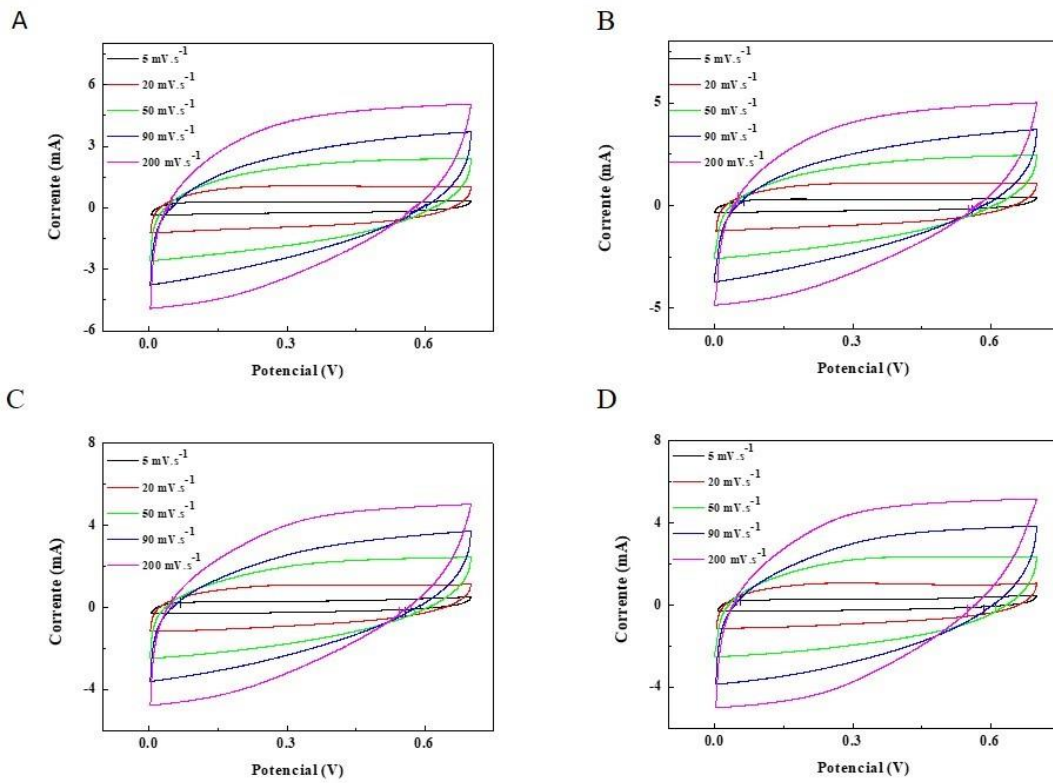
Figura 20 - Gráfico de barra das capacitâncias pelos métodos VC e CD e suas respectivas médias.



Fonte: Do Autor, 2019

O APÊNDICE E apresenta os valores de capacitância pelo método da voltametria cíclica (coluna 3), capacitância pelo método de carga descarga galvanostática (coluna 4), densidade de energia (coluna 5) e densidade de potência (coluna 6). Diferente dos eletrodos em solução, a capacitância dos dispositivos não alterou significativamente com o tratamento em plasma nenhuma das duas técnicas de cálculo de capacitância. O mesmo vale para a densidade de corrente e para a densidade de potência, o que indica que para essa metodologia de montagem de capacitores os tratamentos nas condições realizadas neste trabalho não melhoram os capacitores em relação ao capacitor sem tratamento. As Figuras 21 e 22 reforçam o resultado de que o tratamento dos eletrodos em plasma, não aumentou a capacitância dos dispositivos. Na Figura 21 os cinco voltamogramas cíclicos de cada capacitor apresentam formato e tamanho semelhantes, o que justifica os valores de capacitância semelhantes entre os capacitores. Já na Figura 22, além do formato e tamanho semelhante das curvas de carga e descarga, os valores da densidade de corrente (apresentados nas legendas) também demonstram a semelhança entre as respostas dos capacitores.

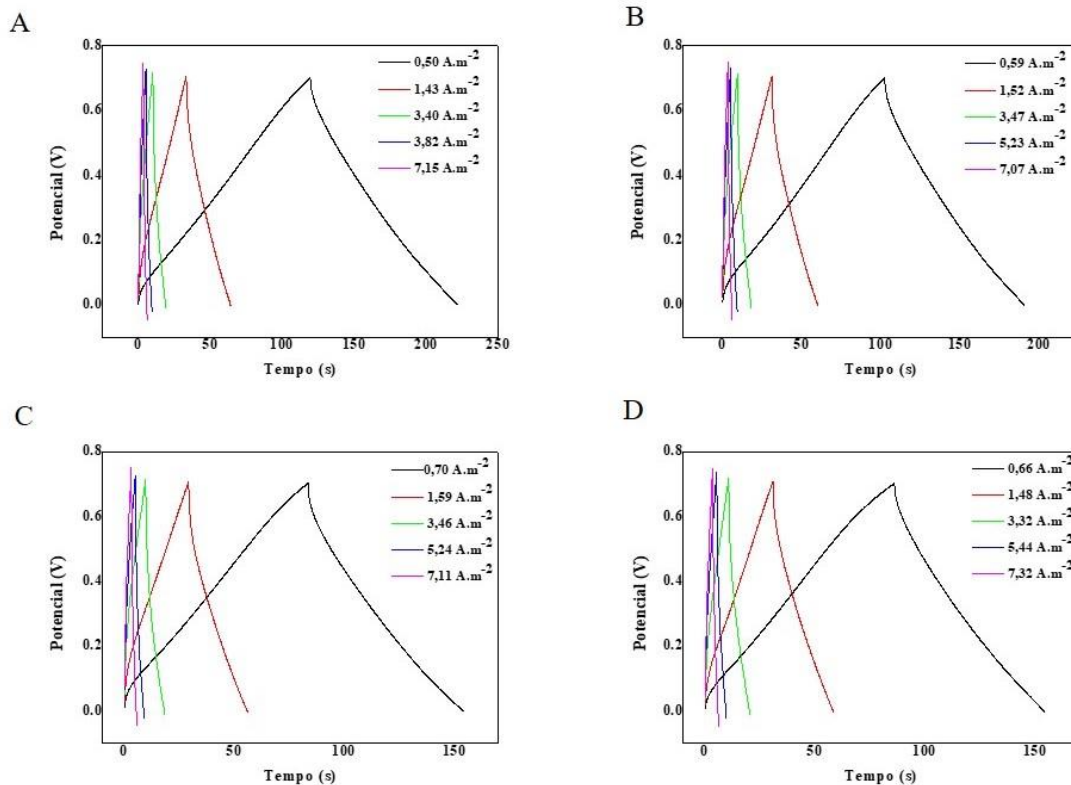
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos supercapacitores, com eletrólito no estado sólido, sem tratamento (A), IB30 (B), IB180 (C) e IA180 (D).



Fonte: Do Autor, 2019

O teste ANOVA confirma que não houve alteração nos supercapacitores com o tratamento no plasma para nenhum dos quatro parâmetros, pois a hipótese nula foi aceita para o primeiro critério (tratamento do eletrodo no plasma). Já para o segundo critério (velocidade de varredura), a hipótese nula foi rejeitada. O teste de Tuckey para o segundo critério, para os quatro parâmetros analisados, com um nível de significância de 0,5% para o teste de voltametria cíclica, rejeitou a hipótese nula nas comparações de todas as velocidades de varredura. Para o teste de carga e descarga galvanostática ocorreu rejeição da hipótese nula apenas quando foram comparadas as capacitâncias na velocidade de 5 mV s⁻¹ com a velocidade de 200 mV s⁻¹, o mesmo ocorre para a densidade de energia. Já para a densidade de potência só não ocorreu rejeição da hipótese nula na comparação entre a velocidade de 5 mV s⁻¹ e 20 mV s⁻¹.

Figura 22 - Gráficos de carga e descarga galvanostática dos supercapacitores, com eletrólito no estado sólido, Sem tratamento (A), IB30 (B), IB180 (C) e IA180 (D).



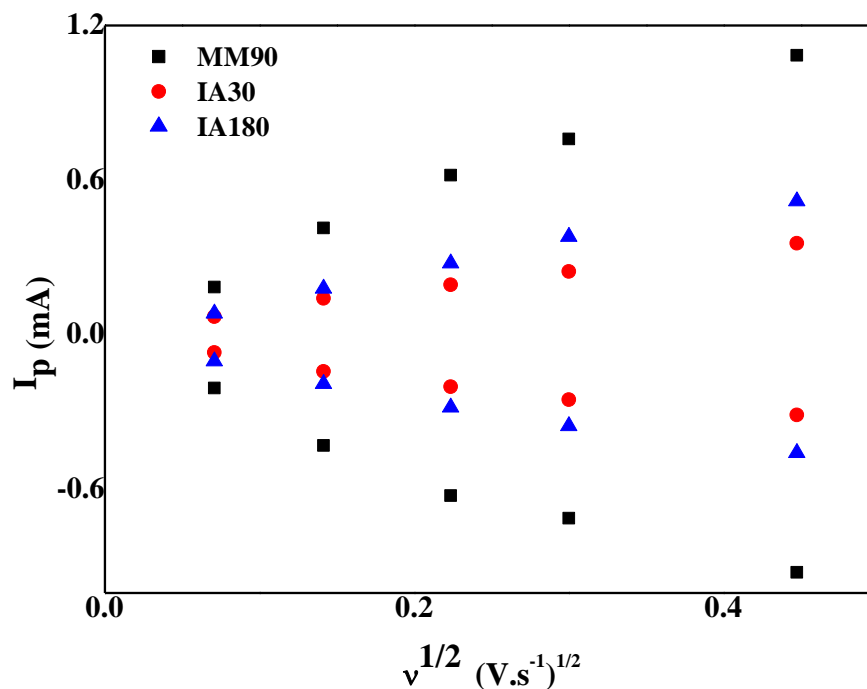
Fonte: Do Autor, 2019

4.3 ELETRODOS COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os eletrodos selecionados para serem caracterizados visando posterior aplicação como sensores, foram o MM90, o IA30 e o IA180. Esses eletrodos foram escolhidos pois apresentaram as melhores relações lineares entre as correntes de pico anódicas e catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura, além dos melhores resultados para a razão da corrente de pico e diferença de potencial de pico. A relação linear dessa reta indica que o processo é controlado pela difusão dos íons em direção a superfície do eletrodo de maneira reversível, ou seja, os processos de oxidação e redução dependem apenas do contato do íon com o eletrodo [18,88]. A Figura 23 apresenta o gráfico das correntes de pico anódicas pela raiz quadrada da velocidade de varredura, para os eletrodos MM90 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,992$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,959$), IA30 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,996$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,960$) e IA180 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,994$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,985$). O eletrodo MM90 não apresenta nenhum parâmetro de tratamento em comum com os eletrodos IA30 e

IA180. Porém, esses dois possuem a mesma posição no reator (35 cm) e a mesma pressão de oxigênio (0,4 Torr) sendo diferente apenas o tempo de tratamento.

Figura 23 - Gráfico da corrente de pico anódica (pontos positivos) e catódica (pontos negativos) pela raíz da velocidade de varredura dos eletrodos com potencial aplicação em sensores prensados em 200 kgf.

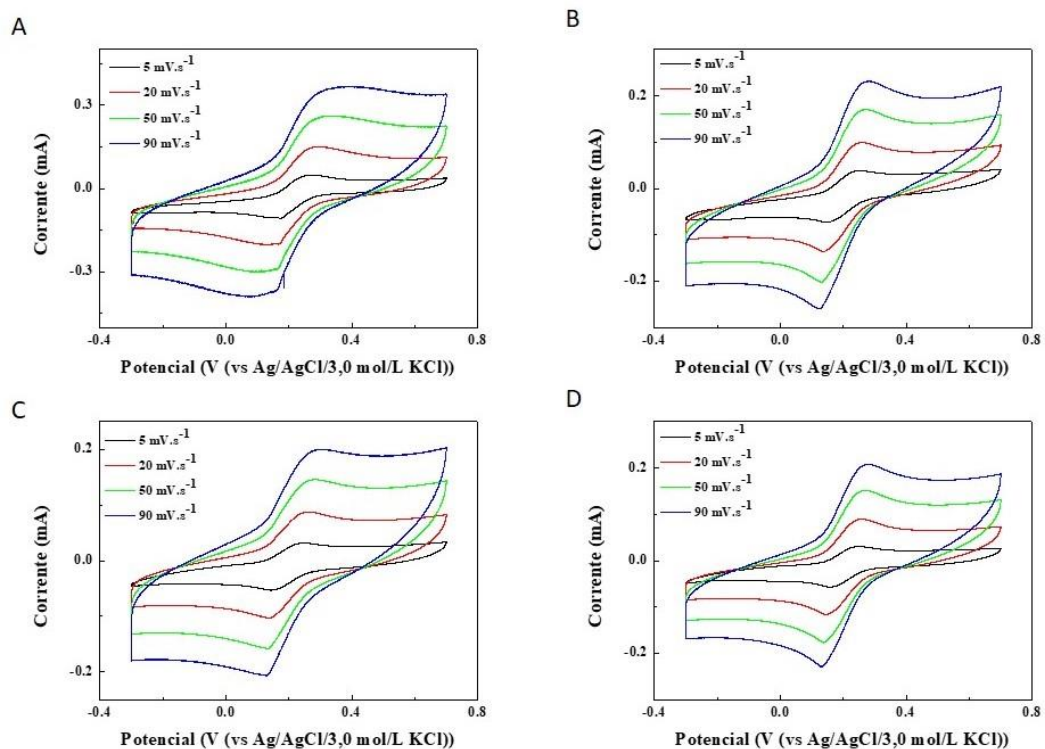


Fonte: Do Autor, 2019

O APÊNDICE F dispõe dos valores de razão das correntes de pico (coluna 3 e 4) e diferença de potencial de pico (coluna 5 e 6) dos eletrodos que agora foram prensados à 200 kgf. Diferente dos testes com eletrodos, os dados não foram estimados para os potenciais sensores na velocidade de 200 mV s^{-1} , por apresentarem voltamogramas muito instáveis, dificultando a definição dos picos catódicos e anódicos. O melhor resultado da razão das correntes de pico nos potenciais sensores (eletrodos prensados a 200kgf) tratados, foi de 0,89 do sensor MM90 na velocidade 5 mV s^{-1} . Este valor é praticamente o mesmo encontrado para o eletrodo MM90 (prensado a 20 kgf) na mesma velocidade. Porém, pior do que os melhores valores obtidos para os eletrodos do primeiro teste, em que foram obtidos valores muito próximos e até iguais a 1. Comparando as colunas 3 e 4, é perceptível a piora deste parâmetro em todos os eletrodos, com a prensagem de 200 kgf.

O melhor resultado da diferença dos potenciais de pico foi do eletrodo IA180 prensado a 200 kgf na velocidade de 5 mV s^{-1} , valor melhor do que o obtido para o eletrodo IB180 prensado a 20 kgf. Assim, como nos eletrodos prensados a 20 kgf, a diferença dos potenciais de pico aumenta com o aumento da velocidade de varredura. Comparando as colunas 5 e 6 do APÊNDICE F, observa-se pouca diferença entre os eletrodos prensados a 20 e a 200 kgf.

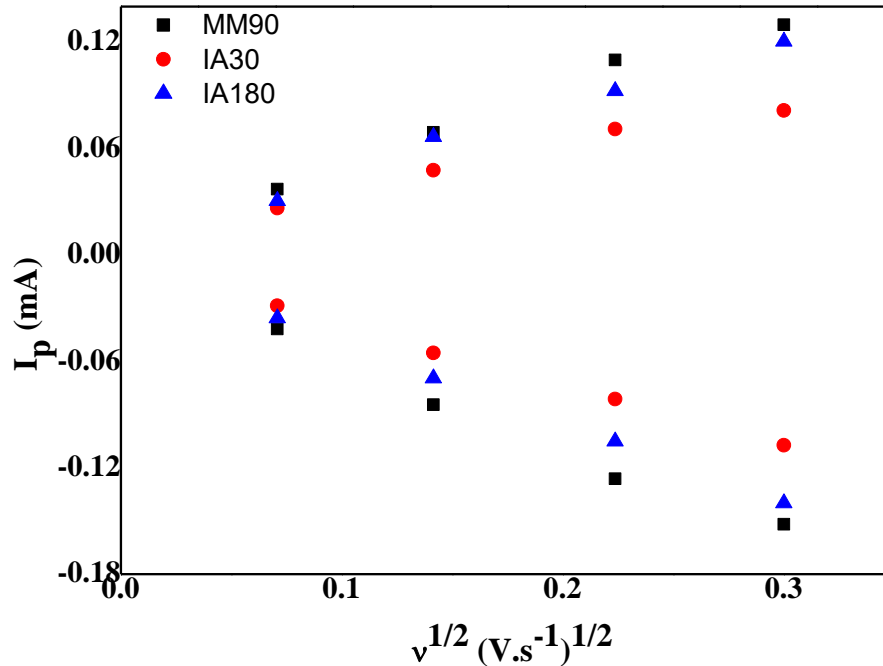
Figura 24 - Voltamogramas ciclicos em solução de de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KCl, dos eletrodos Sem tratamento (A), MM90 (B), IA30 (C) e IA180 (D) prensados em 200 kgf.



Fonte: Do Autor, 2019

Apesar da melhora na diferença dos potenciais de pico, a diminuição da razão entre as correntes de pico foi mais acentuada. Logo, os eletrodos prensados a 20 kgf possuem uma melhor transferência eletrônica em comparação aos eletrodos prensados a 200 kgf. Isso ocorre devido ao efeito de permeação dos íons, que está relacionada à morfologia do material, onde o material de maior área eletroativa apresenta melhor permeação [89].

Figura 25 - Gráfico da corrente de pico anódica (pontos positivos) e catódica (pontos negativos) pela raiz da velocidade de varredura dos eletrodos com potencial aplicação em sensores prensados em 200 kgf.



Fonte: Do Autor, 2019

A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo sem tratamento prensado em 200 kgf e dos potenciais sensores MM90, IA30 e IA180, em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e KCl nas mesmas concentrações do item 4.1. No voltamograma do eletrodo sem tratamento o pico anódico variou de 0,27 V até 0,39 V enquanto o pico catódico variou de 0,17 até 0,08 V, ambos conforme o aumento da velocidade de varredura. No eletrodo MM90 o pico anódico variou de 0,25 até 0,28 e o catódico de 0,14 até 0,12. No eletrodo IA30 o pico catódico variou de 0,24 até 0,31 e no anódico de 0,14 para 0,13. E por fim, no eletrodo IA180 o pico anódico variou de 0,25 até 0,28 e o pico catódico de 0,15 até 0,13. Com isso é perceptível que o eletrodo sem tratamento obteve uma maior variação dos potenciais de pico com a variação da velocidade de varredura em comparação aos eletrodos tratados no plasma, fato este que evidencia a melhora da reversibilidade do processo com o tratamento no plasma [61].

A Figura 25 apresenta a relação entre a razão de pico anódica e catódica pela raiz da velocidade de varredura dos eletrodos tratados no plasma e prensados a 200 kgf dos eletrodos MM90 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,985$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,986$), IA30 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,976$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,999$) e IA180 ($R^2_{\text{anódico}} = 0,990$ e $R^2_{\text{catódico}} = 0,999$). Quando comparada a Figura 23 com a 25, um dado que

chama a atenção é a diferença dos valores das correntes de pico, que nos eletrodos prensados a 200 kgf é menor, isso ocorre pois os eletrodos prensados a 200 kgf, são menos capacitivos do que os eletrodos prensados a 20 kgf, pelo método de voltametria cíclica. Essa ideia pode ser reforçada comparando o eixo y (corrente) dos gráficos da Figura 15, com os gráficos da Figura 24.

5 CONCLUSÕES

Foi observada influência do tratamento por PECVD nas respostas eletroquímicas dos eletrodos flexíveis de grafeno. Essas respostas variaram de acordo com os parâmetros empregados no tratamento e com a análise realizada, conforme as conclusões a seguir.

A maior área eletroativa foi do eletrodo MM90, com o valor de 0,0020 cm² enquanto a menor área eletroativa foi de 0,0008 cm² referente ao eletrodo FA30, sendo inclusive próxima do valor observado do eletrodo sem tratamento. O eletrodo MM90 foi tratado nas condições médias de 1,5 min, 0,2 Torr e 27 cm, já o eletrodo FA30 foi tratado nas condições mais brandas de cada parâmetro do tratamento no plasma, 30 s, 0,4 Torr e 17 cm. Isso demonstra que o eletrodo tratado nesta condição mais branda apresenta também uma discreta alteração na resposta eletroquímica, dentre os eletrodos tratados e similar ao eletrodo sem tratamento.

O eletrodo não modificado em plasma apresentou a capacitância de 43.740 $\mu\text{F cm}^{-2}$ (em 5 mV s⁻¹) que foi o maior valor obtido pelo método da voltametria cíclica dentre todos os eletrodos. O eletrodo IA180 apresentou capacitância de 35.276 $\mu\text{F cm}^{-2}$ (em 5 mV s⁻¹), que foi a maior pelo método da voltametria cíclica dentre os eletrodos tratados. O eletrodo IA180 foi tratado em 3 min, 0,4 Torr e 35 cm, sendo o tempo e a posição condições mais extremas de tratamento.

A maior capacitância estimada pelo método de carga descarga galvanostática foi de 41.612 $\mu\text{F cm}^{-2}$, referente ao eletrodo IB30, que também obteve 5,66 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$ de densidade de energia, sendo esse o melhor resultado deste parâmetro. O eletrodo IA180 apresentou o maior valor para a densidade de potência, valor esse de 1,62 mW cm⁻². Estes fatos foram confirmados pelo teste ANOVA de dois critérios, junto com o teste de Tuckey. O eletrodo IB30 foi tratado em 30 s, 0,05 Torr e 35 cm, já o eletrodo IA180 foi tratado em 3 min, 0,4 Torr e 35 cm.

Com relação à reversibilidade e condutividade, o eletrodo IA30 apresentou o melhor resultado para a razão entre as correntes de pico e o eletrodo IB180, o melhor resultado para a diferença entre os potenciais de pico. Os eletrodos tratados foram mais sensíveis à solução de ferrocianeto de potássio e cloreto de potássio do que os eletrodos sem tratamento. O eletrodo IA30 foi tratado em 30 s, 0,4 Torr e 35 cm e o eletrodo IB180 foi tratado em 3 min, 0,05 Torr e 35 cm.

Do ponto de vista morfológico, o eletrodo FB180 apresentou o maior grau de defeitos induzidos pelo tratamento a plasma, o valor estimado foi de 0,495, de acordo com a razão entre as bandas D e G. Já o eletrodo FA180 apresentou o menor grau de defeitos, o valor estimado

foi de 0,075, também induzido pelo tratamento a plasma. O eletrodo FB180 foi tratado em 3 min, 0,05 Torr e 17 cm, enquanto o eletrodo FA180 foi tratado em 3 min, 0,4 Torr e 17 cm. Provavelmente o efeito de etching extremo tenha contribuído para a maior uniformidade da superfície com relação à rugosidade.

Os eletrodos IB30, IB180 e IA180 foram selecionados e testados como capacitores eletroquímicos em estado sólido, pois apresentaram os maiores valores de capacitância nos dois testes realizados e confirmados pelos testes estatísticos. Os eletrodos escolhidos para os testes como capacitores foram tratados na mesma posição do suporte de 35 cm. Já os eletrodos MM90, IB180 e IA180 foram selecionados para os testes como potenciais sensores, pois apresentaram as melhores relações lineares no gráfico da corrente de pico anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura. Além de bons resultados nas análises da razão entre as correntes de pico e da diferença do potencial de pico. Os eletrodos IA30 e IA180 foram tratados na posição do suporte de 35 cm e na pressão de 0,4 Torr de oxigênio, já o eletrodo MM90 foi tratado nas condições centrais, não possuindo nenhum parâmetro em comum com os outros eletrodos.

Os capacitores de estado sólido não apresentaram melhora da capacitância com o tratamento do plasma em nenhum dos métodos de análise, fato confirmado pelos testes estatísticos. Já os eletrodos selecionados para sensores apresentaram melhora em relação ao eletrodo não tratado, pois foram mais sensíveis à solução menos concentrada, esse fato foi notado no teste inicial com os nove eletrodos prensados em 20 kgf e com os três eletrodos (potenciais sensores) prensados a 200 kgf.

Os eletrodos prensados a 200 kgf apresentaram uma piora nos resultados da razão de pico, mas melhoraram os resultados da diferença do potencial de pico quando comparados aos eletrodos prensados a 20 kgf. As relações lineares da corrente de pico anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura foram semelhantes nos eletrodos (200 kgf) e nos eletrodos (20 kgf), indicando que em ambas as condições de confecção dos eletrodos há dependência dos processos de oxi-redução com relação à difusão dos íons para a superfície do eletrodo. Porém os eletrodos prensados a 200 kgf foram menos capacitivos do que os eletrodos prensados a 20 kgf.

Assim, pode-se inferir que os eletrodos de grafeno tratados em plasma melhoraram a sua resposta eletroquímica, especialmente a sensibilidade em oxidar e reduzir o ferrocianeto de potássio. Nesse sentido, observa-se a potencialidade desses eletrodos em trabalhos futuros como eletrodo de trabalho na elaboração de sensores e biossensores, especialmente para os eletrodos tratados na região de plasma mais intenso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.-H. Hwang, P. Pathak, X. Wang, K.L. Rodriguez, J. Park, H.J. Cho, W.H. Lee, A novel Fe-Chitosan-coated carbon electrode sensor for in situ As(III) detection in mining wastewater and soil leachate, *Sensors Actuators B Chem.* 294 (2019) 89–97. doi:10.1016/j.snb.2019.05.044.
- [2] M. Yanilmaz, M. Dirican, A.M. Asiri, X. Zhang, Flexible polyaniline-carbon nanofiber supercapacitor electrodes, *J. Energy Storage.* 24 (2019) 100766. doi:10.1016/j.est.2019.100766.
- [3] Z. Zhou, N. Li, P. Wang, W.-L. Song, S. Jiao, H. Chen, D. Fang, All-carbon positive electrodes for stable aluminium batteries, *J. Energy Chem.* 42 (2020) 17–26. doi:10.1016/j.jechem.2019.03.027.
- [4] B. Li, H.-Y. Song, Z.-P. Deng, L.-H. Huo, S. Gao, Novel sensitive amperometric hydrogen peroxide sensor using layered hierarchical porous α -MoO₃ and GO modified glass carbon electrode, *Sensors Actuators B Chem.* 288 (2019) 641–648. doi:10.1016/j.snb.2019.03.054.
- [5] T. V. Skiba, H. Gou, Anodic stripping voltammetry for direct determination of heavy metals in bovine seminal plasma using thick film modified graphite electrodes, *Microchem. J.* 147 (2019) 818–823. doi:10.1016/j.microc.2019.03.091.
- [6] V. Mazzaracchio, M.R. Tomei, I. Cacciotti, A. Chiodoni, C. Novara, M. Castellino, G. Scordo, A. Amine, D. Moscone, F. Arduini, Inside the different types of carbon black as nanomodifiers for screen-printed electrodes, *Electrochim. Acta.* 317 (2019) 673–683. doi:10.1016/j.electacta.2019.05.117.
- [7] R.L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, *Chem. Rev.* (2008). doi:10.1021/cr068076m.
- [8] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [9] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). (2004). doi:10.1126/science.1102896.
- [10] R.L. McCreery, M.T. McDermott, Comment on Electrochemical Kinetics at Ordered Graphite Electrodes, *Anal. Chem.* (2012). doi:10.1021/ac2031578.
- [11] N.A.A. Ghany, S.A. Elsherif, H.T. Handal, Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art, *Surfaces and Interfaces.* (2017). doi:10.1016/j.surfin.2017.08.004.
- [12] X. Jiat, B. Yan, Z. Hiew, K. Chiew, L. Yee, S. Gan, S. Thangalazhy-gopakumar, S. Rigby, Review on graphene and its derivatives : Synthesis methods and potential industrial implementation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2018). doi:10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [13] Z. Chen, L. Jin, W. Hao, W. Ren, H. Cheng, Synthesis and applications of three-dimensional graphene network structures, *Mater. Today Nano.* 5 (2019) 100027. doi:10.1016/j.mtnano.2019.01.002.
- [14] S. Tanisellass, M.K. Arshad, S.C.B. Gopinath, Biosensors and Bioelectronics Graphene-based electrochemical biosensors for monitoring noncommunicable disease biomarkers, *Biosens. Bioelectron.* 130 (2019) 276–292. doi:10.1016/j.bios.2019.01.047.
- [15] G. de Souza Augusto, J. Scarmínio, P.R. Catarini Silva, A. de Siervo, C.S. Rout, F. Rouxinol, R.V. Gelamo, Flexible metal-free supercapacitors based on multilayer graphene electrodes, *Electrochim. Acta.* 285 (2018) 241–253.

- doi:10.1016/j.electacta.2018.07.223.
- [16] P.K. Kannan, R. V. Gelamo, H. Morgan, P. Suresh, C.S. Rout, The electrochemical 4-chlorophenol sensing properties of a plasma-treated multilayer graphene modified photolithography patterned platinum electrode, *RSC Adv.* 6 (2016) 105920–105929. doi:10.1039/C6RA24136K.
- [17] A. Felten, A. Eckmann, J.J. Pireaux, R. Krupke, C. Casiraghi, Controlled modification of mono- and bilayer graphene in O₂, H₂ and CF₄ plasmas, *Nanotechnology.* (2013). doi:10.1088/0957-4484/24/35/355705.
- [18] J.F.S. Pereira, P.H.S. Borges, G.M. Moura, R. V. Gelamo, E. Nossol, S.C. Canobre, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation, *Electrochem. Commun.* 105 (2019) 106497. doi:10.1016/j.elecom.2019.106497.
- [19] R.T. Khare, R. V. Gelamo, M.A. More, D.J. Late, C.S. Rout, Enhanced field emission of plasma treated multilayer graphene, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). doi:10.1063/1.4931626.
- [20] U. V. Patil, A.S. Pawbake, L.G.B. Machuno, R. V. Gelamo, S.R. Jadkar, C.S. Rout, D.J. Late, Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology investigations and work function measurements, *RSC Adv.* 6 (2016) 48843–48850. doi:10.1039/C6RA03046G.
- [21] N. McEvoy, H. Nolan, N. Ashok Kumar, T. Hallam, G.S. Duesberg, Functionalisation of graphene surfaces with downstream plasma treatments, *Carbon N. Y.* (2013). doi:10.1016/j.carbon.2012.11.040.
- [22] Y. Hamedani, P. Macha, T.J. Bunning, R.R. Naik, M.C. Vasudev, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future, in: *Chem. Vap. Depos. - Recent Adv. Appl. Opt. Sol. Cells Solid State Devices*, 2016. doi:10.5772/64654.
- [23] Y. Panraksa, W. Siangproh, T. Khampiang, O. Chailapakul, A. Apilux, Paper-based amperometric sensor for determination of acetylcholinesterase using screen-printed graphene electrode, *Talanta.* (2018). doi:10.1016/j.talanta.2017.08.096.
- [24] M.S. Chae, J. Kim, D. Jeong, Y.S. Kim, J.H. Roh, S.M. Lee, Y. Heo, J.Y. Kang, J.H. Lee, D.S. Yoon, T.G. Kim, S.T. Chang, K.S. Hwang, Enhancing surface functionality of reduced graphene oxide biosensors by oxygen plasma treatment for Alzheimer's disease diagnosis, *Biosens. Bioelectron.* (2017). doi:10.1016/j.bios.2016.10.049.
- [25] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene., *Nat. Mater.* (2007). doi:10.1038/nmat1849.
- [26] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb carbon: A review of graphene, *Chem. Rev.* (2010). doi:10.1021/cr900070d.
- [27] C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun, X.S. Zhao, Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* (2013). doi:10.1039/c3ee23870a.
- [28] D. Wei, J. Kivioja, Graphene for energy solutions and its industrialization, *Nanoscale.* (2013). doi:10.1039/c3nr03312k.
- [29] E. Pop, V. Varshney, A.K. Roy, Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bull.* (2012). doi:10.1557/mrs.2012.203.
- [30] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science (80-.).* (2008). doi:10.1126/science.1157996.
- [31] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* (2011). doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [32] E. Stolyarova, K.T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L.E. Brus, T.F. Heinz, M.S.

- Hybertsen, G.W. Flynn, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104 (2007) 9209–9212. doi:10.1073/pnas.0703337104.
- [33] X. Zhao, E. Jiaqiang, G. Wu, Y. Deng, D. Han, A review of studies using graphenes in energy conversion , energy storage and heat transfer development, *Energy Convers. Manag.* 184 (2019) 581–599. doi:10.1016/j.enconman.2019.01.092.
- [34] D. Chen, L. Tang, J. Li, Graphene-based materials in electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.* (2010). doi:10.1039/b923596e.
- [35] J.E.D. V. Segundo, E.O. Vilar, Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* (2016).
- [36] F.P. Rouxinol, R. V. Gelamo, R.G. Amici, A.R. Vaz, S.A. Moshkalev, Low contact resistivity and strain in suspended multilayer graphene, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010). doi:10.1063/1.3528354.
- [37] E. Rollings, G.H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A. V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *J. Phys. Chem. Solids.* (2006). doi:10.1016/j.jpcs.2006.05.010.
- [38] J. Coraux, A.T. N’Diaye, C. Busse, T. Michely, Structural coherency of graphene on Ir(111), *Nano Lett.* (2008). doi:10.1021/nl0728874.
- [39] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* (2008). doi:10.1038/nano.2008.83.
- [40] D. V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature.* (2009). doi:10.1038/nature07872.
- [41] A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Sterioti, A.K. Stubos, Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes, *Small.* (2009). doi:10.1002/sml.200900242.
- [42] A.S. Pawbake, K.K. Mishra, L.G.B. Machuno, R. V. Gelamo, T.R. Ravindran, C.S. Rout, D.J. Late, Temperature and pressure dependent Raman spectroscopy of plasma treated multilayer graphene nanosheets, *Diam. Relat. Mater.* (2018). doi:10.1016/j.diamond.2018.03.021.
- [43] J.H. Warner, M.H. Rummeli, T. Gemming, B. Büchner, G.A.D. Briggs, Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene, *Nano Lett.* (2009). doi:10.1021/nl8025949.
- [44] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films, *Adv. Funct. Mater.* (2009). doi:10.1002/adfm.200900377.
- [45] G. de S. Augusto, T.A. Oliveira, G. de M. Moura, C.C. da Silva, J.F. Condeles, J.A. Moreto, P.R. de Oliveira, M. Mulato, R.V. Gelamo, Development and Characterization of PbI₂ Nanoparticles for all Solid-State Flexible Supercapacitor Purposes, *Mater. Res.* 22 (2019). doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0886.
- [46] J. Yih, N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, S. Nizamuddin, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 29–44. doi:10.1016/j.jiec.2018.05.028.
- [47] C.I.L. Justino, A.R. Gomes, A.C. Freitas, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Graphene based sensors and biosensors, *TrAC - Trends Anal. Chem.* (2017). doi:10.1016/j.trac.2017.04.003.

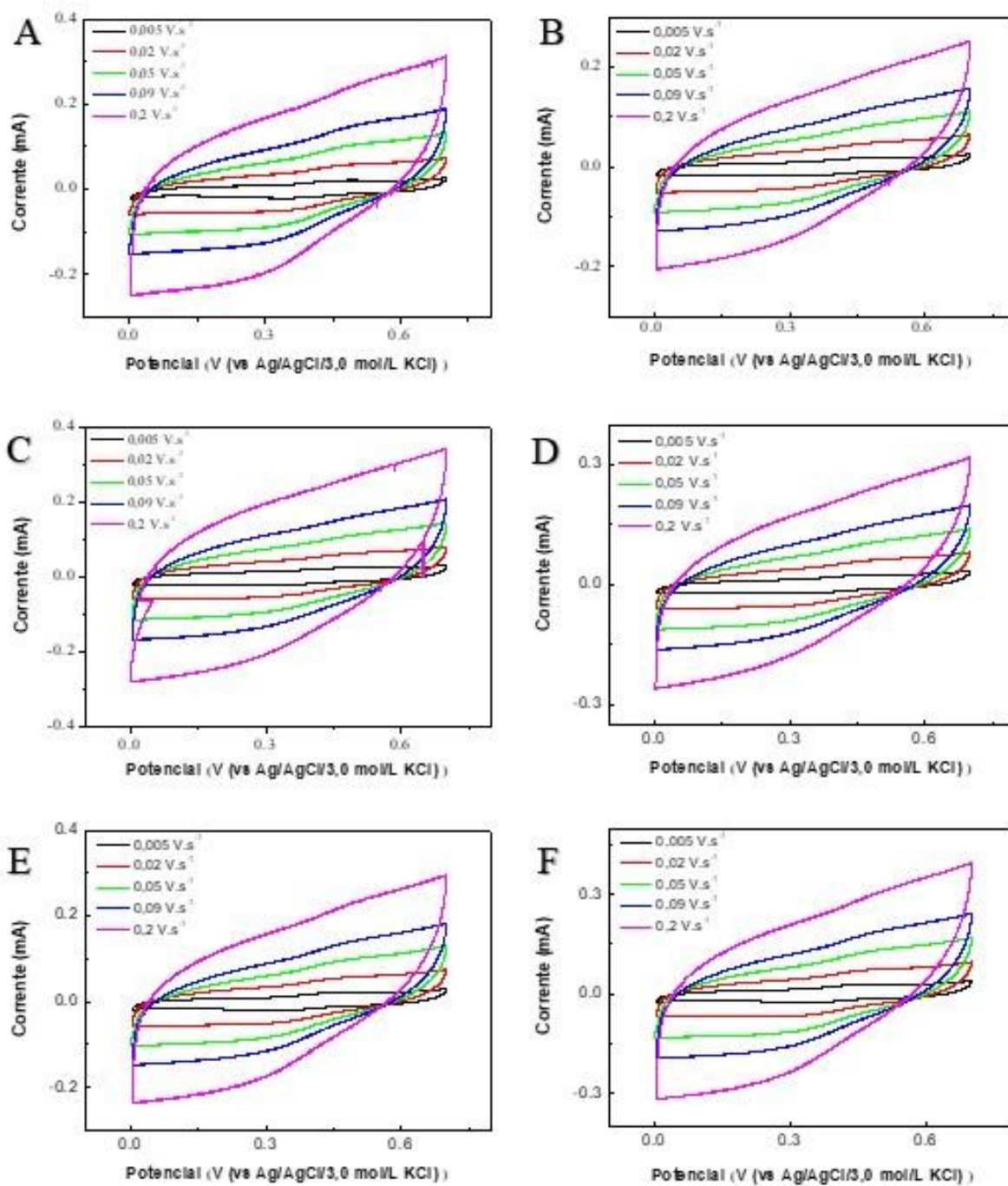
- [48] R.A. e Silva, P. de Castro Guetti, M.S. da Luz, F. Rouxinol, R.V. Gelamo, Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 378–385. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.146.
- [49] P.S.G. Natividade, G. de Moraes Moura, E. Avallone, E.P. Bandarra Filho, R.V. Gelamo, J.C. de S.I. Gonçalves, Experimental analysis applied to an evacuated tube solar collector equipped with parabolic concentrator using multilayer graphene-based nanofluids, *Renew. Energy*. (2019). doi:10.1016/j.renene.2019.01.091.
- [50] Y. Zhang, Z. Gao, N. Song, J. He, X. Li, Graphene and its derivatives in lithium–sulfur batteries, *Mater. Today Energy*. (2018). doi:10.1016/j.mtener.2018.06.001.
- [51] P. Atkins, L. Jones, *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5th ed., Bookman, Porto Alegre (RS), 2004.
- [52] B.M. de Castro Costa, M.C. Marra, T. da Costa Oliveira, R.A.A. Munoz, A.D. Batista, C.L. do Lago, E.M. Richter, Ultrafast capillary electrophoresis method for the simultaneous determination of ammonium and diphenhydramine in pharmaceutical samples, *J. Sep. Sci.* (2018). doi:10.1002/jssc.201800273.
- [53] A.L. Squissato, D.P. Rocha, E.S. Almeida, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Fish Oil Capsules Using a Screen-printed Gold Electrode, *Electroanalysis*. (2018). doi:10.1002/elan.201700570.
- [54] J.A. Moreto, L.S. Rossino, W.W. Bose Filho, C.E.B. Marino, M. da C. Ferreira, M. Taryba, J.C.S. Fernandes, On the Global and Localised Corrosion Behaviour of the AA2524-T3 Aluminium Alloy Used as Aircraft Fuselage Skin, *Mater. Res.* (2019). doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0280.
- [55] A.P. Lima, R.C. Souza, M.N.T. Silva, R.F. Gonçalves, E. Nossol, E.M. Richter, R.C. Lima, R.A.A. Munoz, Influence of Al₂O₃ nanoparticles structure immobilized upon glassy-carbon electrode on the electrocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Sensors Actuators, B Chem.* (2018). doi:10.1016/j.snb.2018.02.028.
- [56] A.S. Rodrigues, M.J. Nunes, A. Lopes, J.N. Silva, L. Ciríaco, M.J. Pacheco, Electrodegradation of naphthalenic amines: Influence of the relative position of the substituent groups, anode material and electrolyte on the degradation products and kinetics, *Chemosphere*. (2018). doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.104.
- [57] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER, *Fundamentos de Física : Eletromagnetismo*, 9th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2014.
- [58] P.A. TIPLER, G. MOSCA, *Física para cientistas e engenheiros: Eletricidade e Magnetismo, Óptica*, 6th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2016.
- [59] J. Vatamanu, D. Bedrov, Capacitive Energy Storage: Current and Future Challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* (2015). doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01199.
- [60] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8th ed., Cengage Learning, São Paulo, 2012.
- [61] J. WANG, *Analytica Electrochemistry*, 3rd ed., Hoboken: Wiley-VCH, 2006.
- [62] S.M.L. Agostinho, R.F. V. Villamil, A.A. Neto, H. Aranha, O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo, *Quim. Nova*. 27 (2004) 813–817.
- [63] A. Rana, N. Baig, T.A. Saleh, Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review, *J. Electroanal. Chem.* (2019). doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.019.
- [64] D.L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, 1st ed., McGraw-Hill Education, 1995.
- [65] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, 1st ed., Wiley-Interscience, 1980.
- [66] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, VCH, 1995.

- [67] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, 2011. doi:10.1016/C2010-0-68479-3.
- [68] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, *Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades*, *Rev. Bras. Ensino Fis.* (2012). doi:10.1590/s1806-11172012000400009.
- [69] V. Bellitto, ed., *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, InTech, 2012. doi:10.5772/2673.
- [70] M. Raposo, Q. Ferreira, P.A. Ribeiro, *A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter*, *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* (2006). doi:10.1.1.545.1048.
- [71] Z. Zhang, T. Zhou, M. Lu, A.W.C. Poh, S.N. Piramanayagam, *Cobalt Nanomaterials: Synthesis and Characterization*, in: *Nanotechnologies Life Sci.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. doi:10.1002/9783527610419.ntls0178.
- [72] I.F. Paiola, A.C.A. Faria, D.A.G. Araújo, R.M. Takeuchi, A.L. Santos, *Miniaturização de uma Célula Eletroquímica em um Experimento Didático de Voltametria Cíclica: Economizando Reagentes e Minimizando a Geração de Resíduos*, *Rev. Virtual Quim.* (2017). doi:10.21577/1984-6835.20170062.
- [73] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, *Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films*, *ACS Nano*. (2013). doi:10.1021/nn4000836.
- [74] M. Kaur, K. Pal, *Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint*, *J. Energy Storage*. 23 (2019) 234–249. doi:10.1016/j.est.2019.03.020.
- [75] J. Yun, D. Kim, G. Lee, J.S. Ha, *All-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with patterned graphene/MWNT electrodes*, *Carbon N. Y.* 79 (2014) 156–164. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.055.
- [76] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University, 1993.
- [77] C. Yang, L. Zhang, N. Hu, Z. Yang, H. Wei, Z.J. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, *Densely-packed graphene/conducting polymer nanoparticle papers for high-volumetric-performance flexible all-solid-state supercapacitors*, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 206–212. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.058.
- [78] H.G. Arango, *Bioestatística: teórica e computacional*, 3rd ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2014.
- [79] P.L. de O. COSTA NETO, *Estatística*, 2nd ed., Bluncher, São Paulo, 2014.
- [80] W. de O. MORETTIN, Pedro Alberto; BUSSAB, *Estatística básica*, 9th ed., Saraiva, São Paulo, 2017.
- [81] F. Calegari, L.P. de Souza, M.M. Barsan, C.M.A. Brett, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, *Construction and evaluation of carbon black and poly(ethylene co-vinyl)acetate (EVA) composite electrodes for development of electrochemical (bio)sensors*, *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 10–18. doi:10.1016/j.snb.2017.06.089.
- [82] L.A.J. Silva, J.S. Stefano, R.M. Cardoso, N.S. Prado, P.H.T. Soares, E. Nossol, R.A.A. Munoz, L. Angnes, E.M. Richter, *Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors*, *J. Electroanal. Chem.* (2019). doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.029.
- [83] K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *Linear sweep voltammetry at very small stationary disk electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* (1984). doi:10.1016/0022-0728(84)80115-1.

- [84] T.R. Jones, S. Hernandez-Aldave, R.B. Kaspar, M.P. Letterio, Y. Yan, P. Bertoncello, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)polysulfone-methylene quaternary phosphonium chloride (TPQPCl)ionomer chemically modified electrodes: An electroanalytical study towards sensing applications, *Electrochim. Acta.* (2019). doi:10.1016/j.electacta.2019.04.089.
- [85] S. Alipour, S.M. Mousavi-Khoshdel, Investigation of the electrochemical behavior of functionalized graphene by nitrophenyl groups as a potential electrode for supercapacitors, *Electrochim. Acta.* (2019). doi:10.1016/j.electacta.2019.05.029.
- [86] G.R. Yazdi, F. Akhtar, I.G. Ivanov, S. Schmidt, I. Shtepliuk, A. Zakharov, T. Iakimov, R. Yakimova, Effect of epitaxial graphene morphology on adsorption of ambient species, *Appl. Surf. Sci.* (2019). doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.247.
- [87] R. D'Agostino, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 1st ed., Academic Press, 1990.
- [88] B.L. SUN, J.Y. CAI, D. LI, X.D. GOU, Y.Q. GOU, W. LI, F. Di HU, Fabrication of Electrochemical Sensor Modified with Porous Graphene for Determination of Trace Calycosin, *Chinese J. Anal. Chem.* 47 (2019) 271–279. doi:10.1016/S1872-2040(19)61141-2.
- [89] Z. Bo, W. Zhu, X. Tu, Y. Yang, S. Mao, Y. He, J. Chen, J. Yan, K. Cen, Instantaneous reduction of graphene oxide paper for supercapacitor electrodes with unimpeded liquid permeation, *J. Phys. Chem. C.* (2014). doi:10.1021/jp5037734.

APÊNDICE A – Voltamogramas cíclicos do eletrodo tratados e sem tratamento em solução de ácido sulfúrico

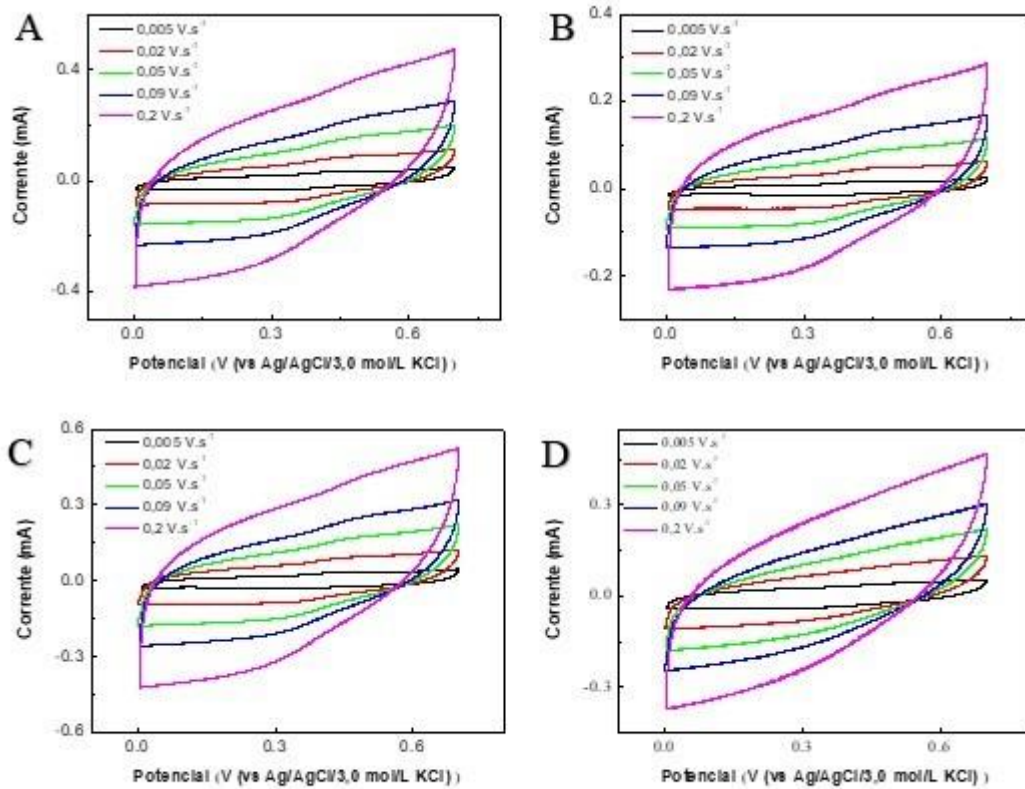
Figura 26 - Voltamograma cíclicas em solução de ácido sulfúrico dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F).



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE A – Voltamogramas cíclicos do eletrodo tratados e sem tratamento em solução de ácido sulfúrico (continuação)

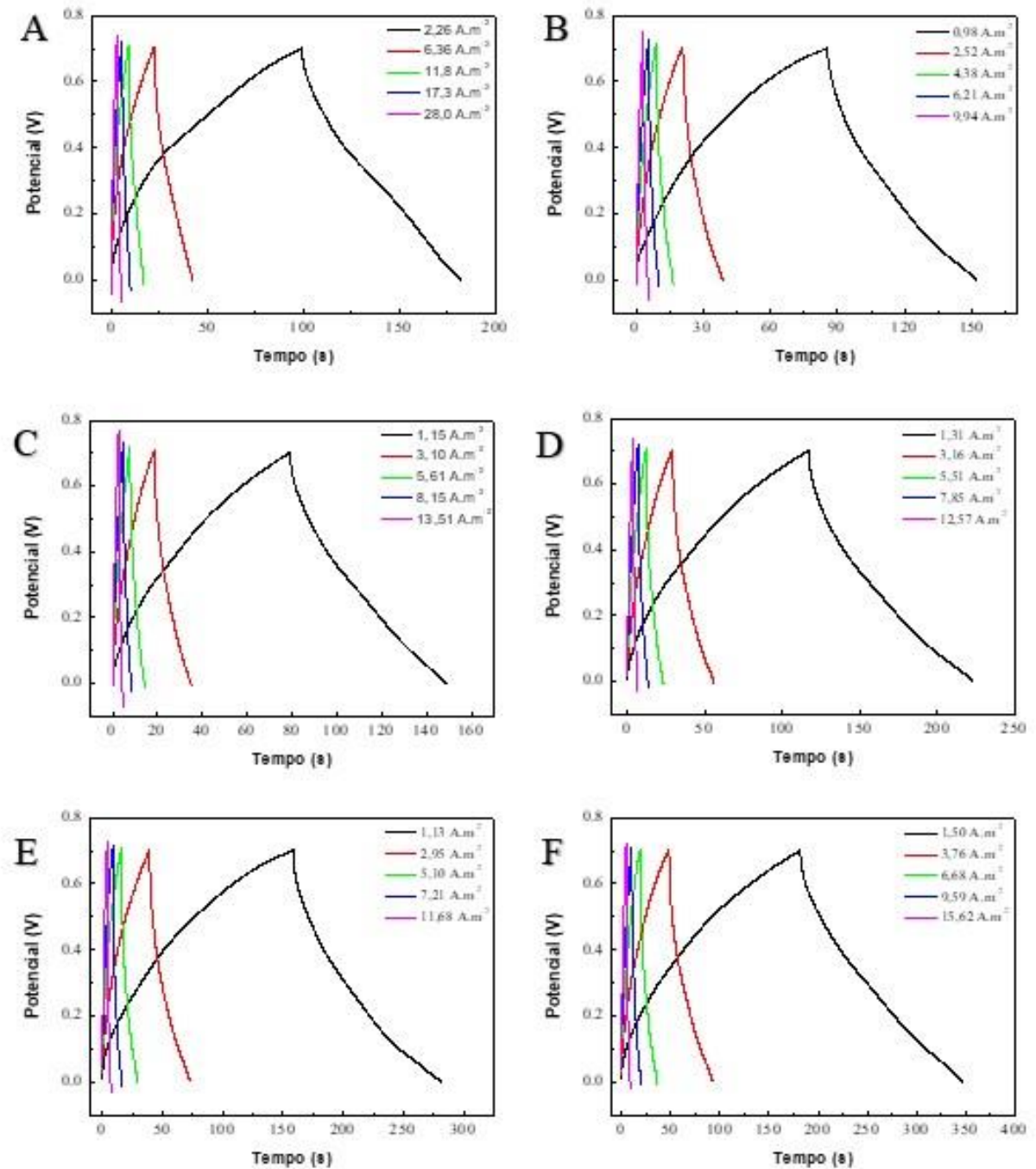
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos em solução de ácido sulfúrico dos eletrodos IB180 (A), IA30 (B), IA180 (C) e Sem tratamento (D).



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE B – Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos tratados e sem tratamento em solução de ácido sulfúrico

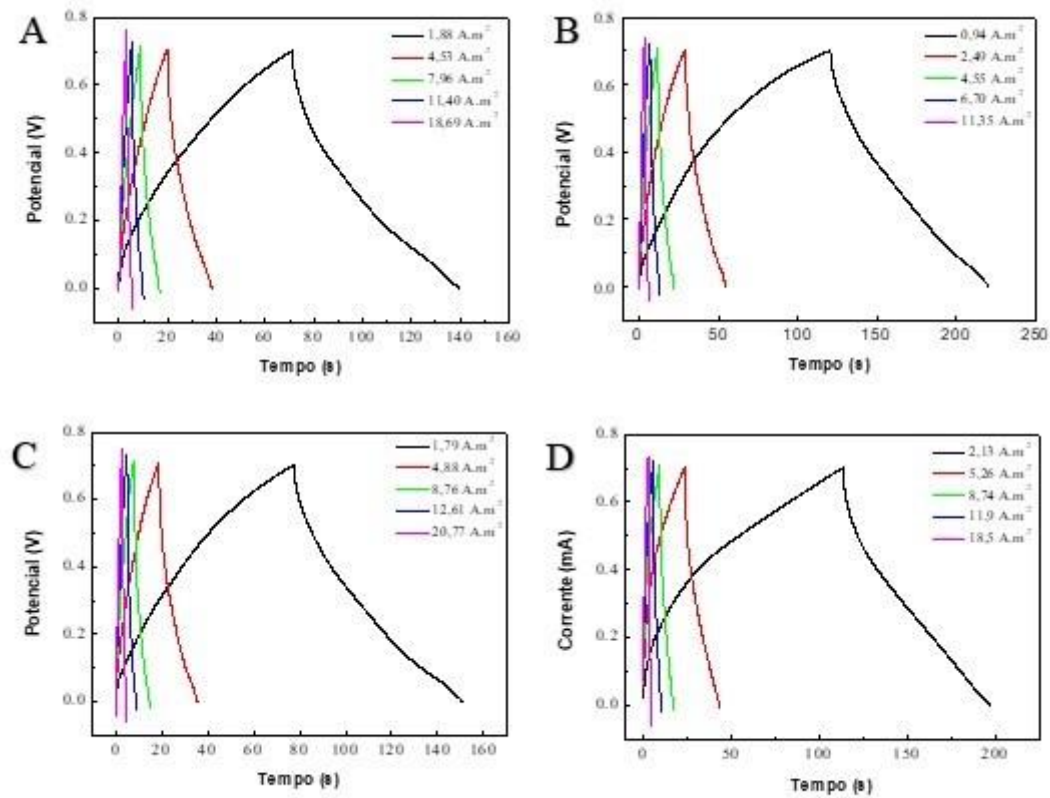
Figura 28 - Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F), em solução de ácido sulfúrico.



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE B – Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos tratados e sem tratamento solução de ácido sulfúrico (continuação)

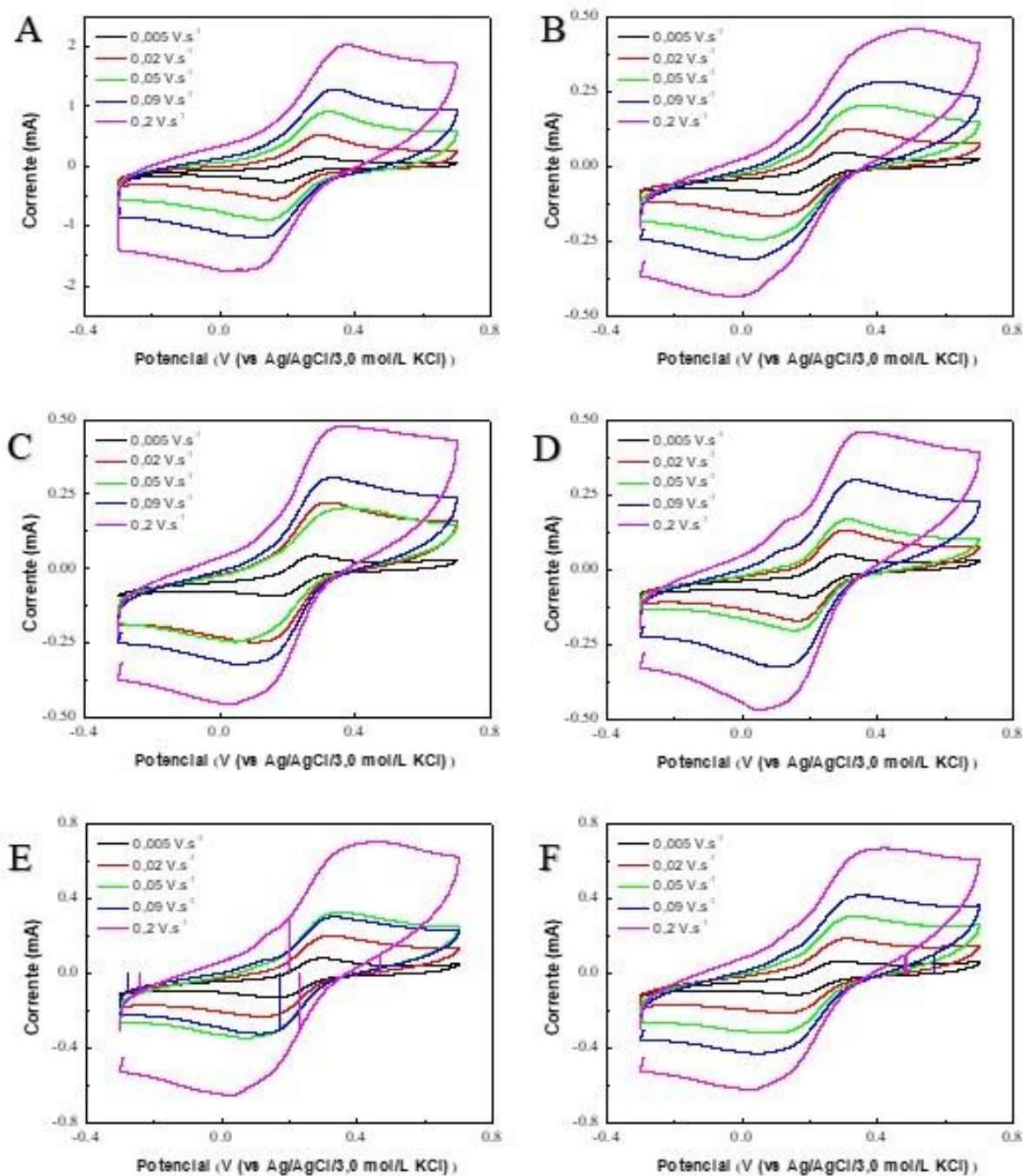
Figura 29 - Gráficos de carga e descarga galvanostático dos eletrodos IB180 (A), IA30 (B), IA180 (C) e Sem tratamento (D), em solução de ácido sulfúrico.



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE C – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos tratados e sem tratamento em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio

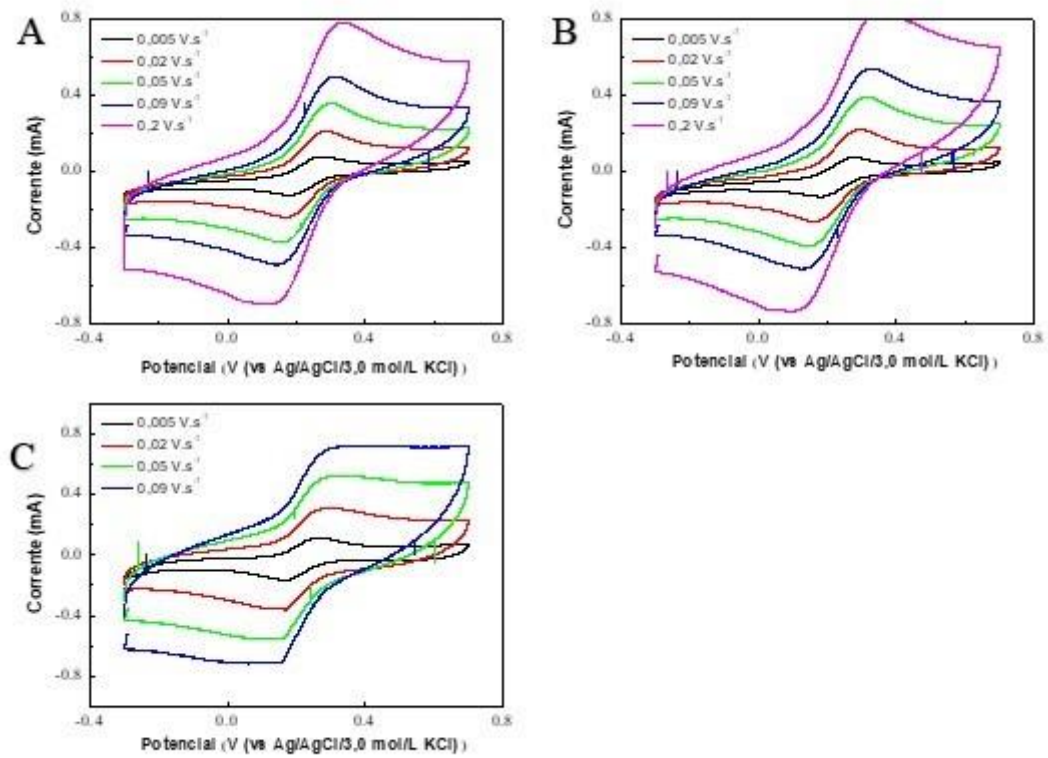
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos MM90 (A), FB30 (B), FB180 (C), FA30 (D), FA180 (E) e IB30 (F), em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio.



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE C – Voltamogramas cíclicos do eletrodo tratados e sem tratamento em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio (continuação)

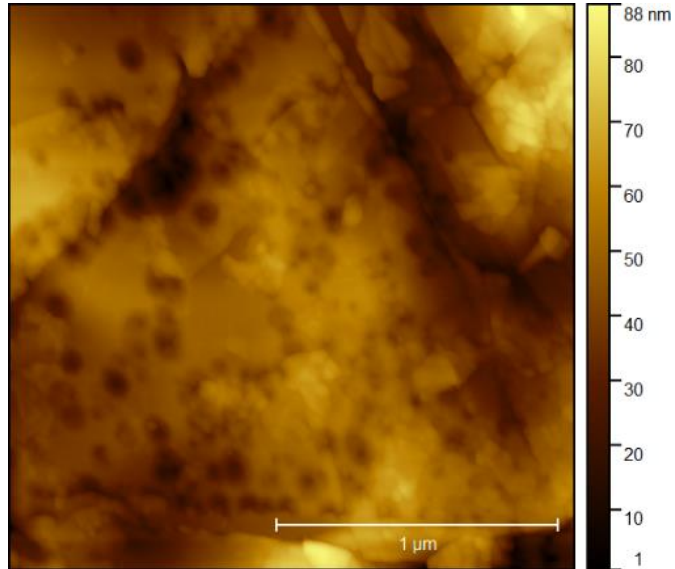
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos IB180 (A), IA180 (B), Sem tratamento (C), em solução de ferricianeto de potássio e o cloreto de sódio.



Fonte: Do Autor, 2019

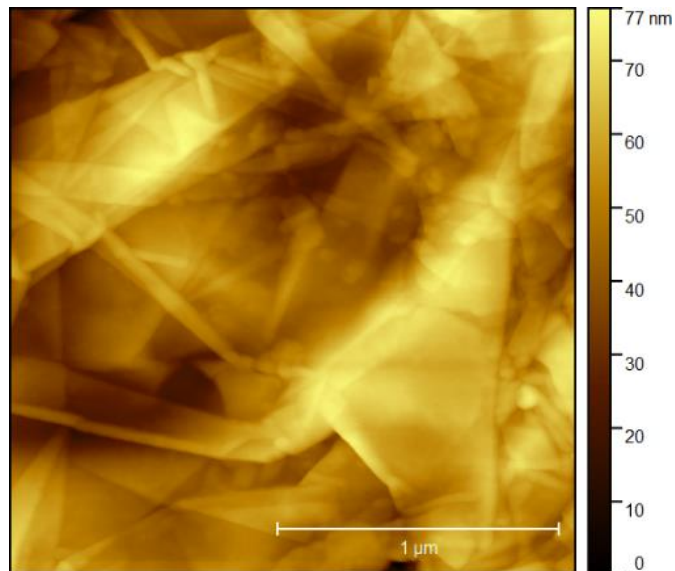
APÊNDICE D – Imagens de microscopia de força atômica dos eletrodos tratados em plasma

Figura 32 - Imagem de AFM do Eletrodo MM90.



Fonte: Do Autor, 2019

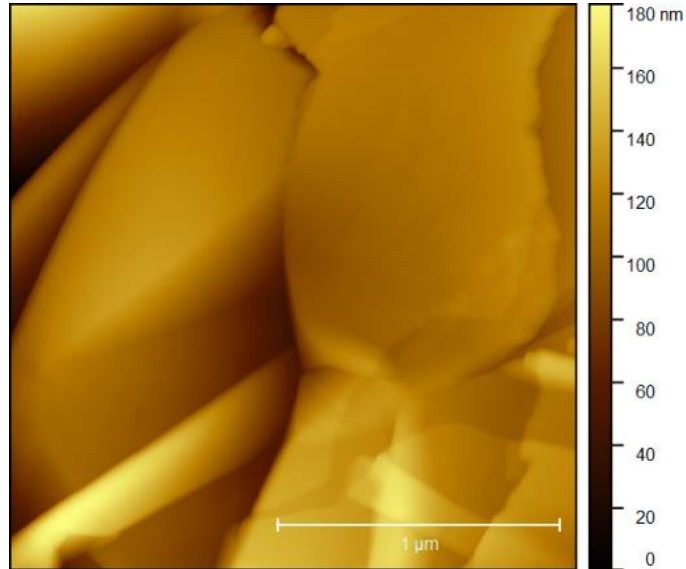
Figura 33 - Imagem de AFM do Eletrodo FB30.



Fonte: Do Autor, 2019

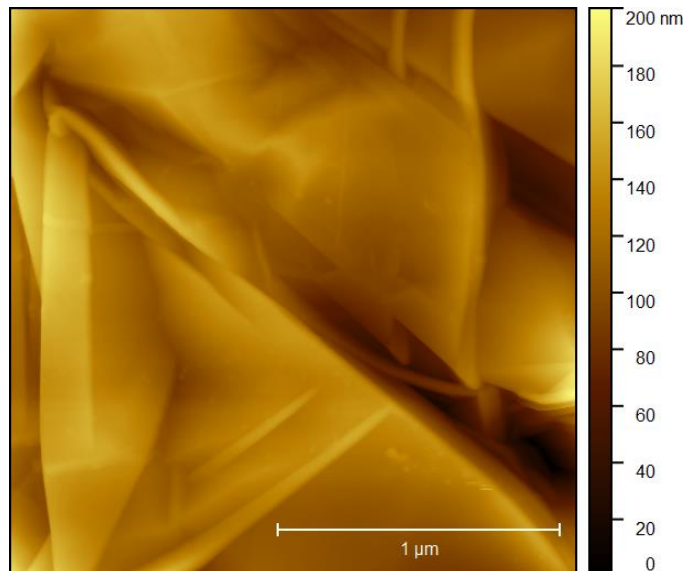
APÊNDICE D – Imagens de microscopia de força atômica dos eletrodos tratados em plasma (continuação)

Figura 34 - Imagem de AFM do Eletrodo FA30.



Fonte: Do Autor, 2019

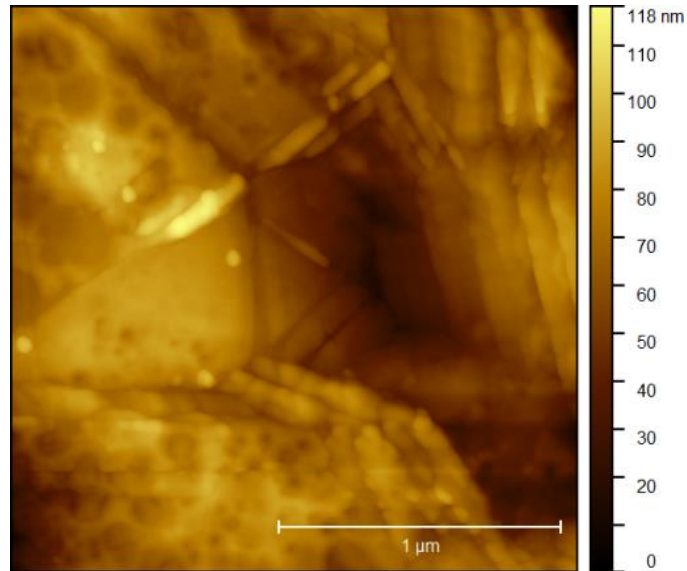
Figura 35 - Imagem de AFM do Eletrodo IB30.



Fonte: Do Autor, 2019

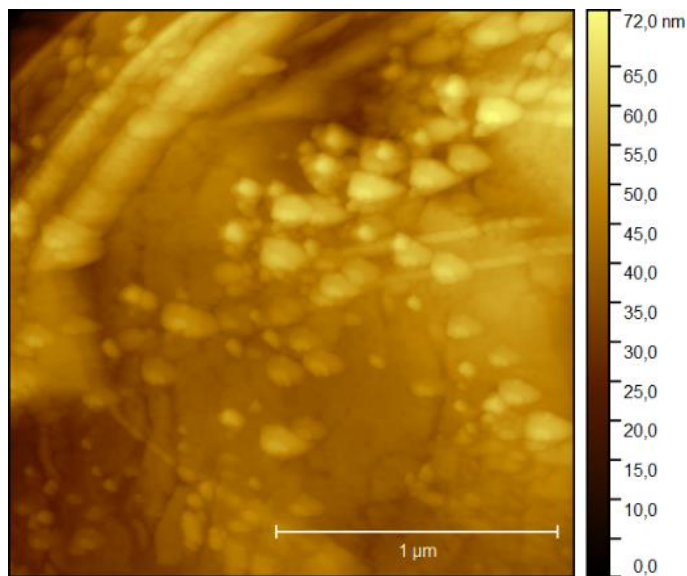
APÊNDICE D – Imagens de microscopia de força atômica dos eletrodos tratados em plasma (continuação)

Figura 36 - Imagem de AFM do Eletrodo IB180.



Fonte: Do Autor, 2019

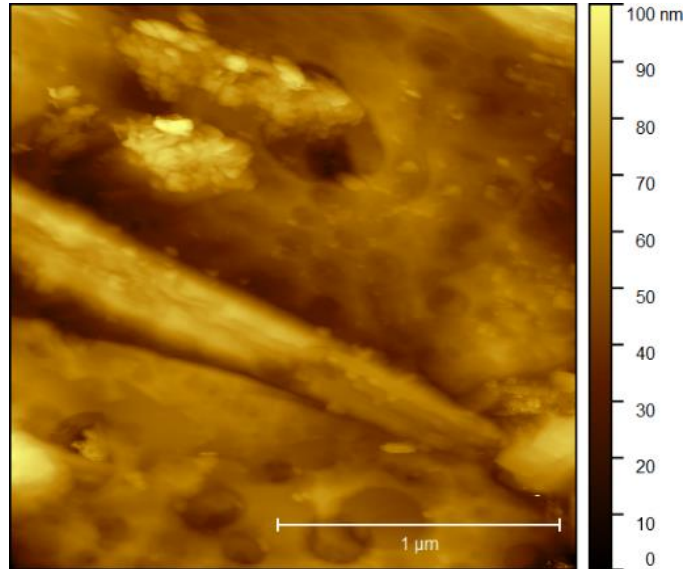
Figura 37 - Imagem de AFM do Eletrodo IA30.



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE D – Imagens de microscopia de força atômica dos eletrodos tratados em plasma (continuação)

Figura 38 - Imagem de AFM do Eletrodo IA180.



Fonte: Do Autor, 2019

APÊNDICE E – Dados estimados para os supercapacitores eletroquímicos

Tabela 6 - Resultados obtidos dos testes com supercapacitores.

Capacitor	v (mV/s)	C_{vc} (μF/cm²)	C_{cd} (μF/cm²)	E_{cell} (μWh/cm²)	P_{cell} (mW/cm²)
Sem tratamento	5	27378	15988	1,09	0,04
	20	23759	14595	0,99	0,12
	50	17810	10419	0,71	0,29
	90	13094	5443	0,37	0,32
	200	8437	5942	0,40	0,56
IB30	5	28428	16269	1,11	0,05
	20	24252	15086	1,03	0,13
	50	17785	10740	0,73	0,31
	90	12575	7492	0,51	0,45
	200	8084	5858	0,40	0,57
IB180	5	28198	15737	1,07	0,05
	20	23239	14378	0,98	0,13
	50	17315	10692	0,73	0,30
	90	12554	7573	0,52	0,46
	200	7965	5801	0,39	0,59
IA180	5	27170	14147	0,96	0,05
	20	23429	1337	0,09	0,01
	50	19119	10972	0,75	0,28
	90	14683	8277	0,56	0,46
	200	8729	6557	0,45	0,60

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

**APÊNDICE F – Parâmetros de reversibilidade dos eletrodos sem tratamento, MM90,
IA30 E IA180 prensados em 200 kgf**

Tabela 7 - Resultados de reversibilidade dos eletrodos com potencial para aplicação em sensores.

Eletrodos	v (mV/s)	I_{pa}/I_{pc} (200kgf)	I_{pa}/I_{pc} (20kgf)	V_{pa}-V_{pc} (V) (200kgf)	V_{pa}-V_{pc} (V) (20kgf)
Sem Tratamento	5	0,86	0,89	0,096	0,092
	20	0,90	0,38	0,166	0,125
	50	1,01	0,92	0,241	0,161
	90	0,81	0,79	0,319	0,641
MM90	5	0,89	0,90	0,111	0,098
	20	0,82	0,97	0,125	0,136
	50	0,87	0,99	0,142	0,184
	90	0,85	1,07	0,159	0,223
IA30	5	0,91	1,05	0,103	0,104
	20	0,86	1,00	0,122	0,141
	50	0,87	0,97	0,144	0,185
	90	0,76	0,98	0,183	0,220
IA180	5	0,85	0,83	0,093	0,101
	20	0,96	0,96	0,112	0,135
	50	0,88	0,99	0,132	0,172
	90	0,86	1,08	0,148	0,198

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019