Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Química

Lucyano Jefferson Alves de Macedo

Microespectroscopia IR para o estudo de folhas de grafeno funcionalizadas e
eletroquímica *in-situ*

São Carlos – SP
2017

Lucyano Jefferson Alves de Macedo

Microespectroscopia IR para o estudo de folhas de grafeno funcionalizadas e
eletroquímica *in-situ*

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho

São Carlos – SP
2017

DEDICATÓRIA

*À minha família pelo
incessante e afável suporte.*

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai Raimundo, minha mãe Lucimar e meus irmãos Livia, Lídia e Lucas por sempre me apoiarem.
- Ao professor Frank N. Crespilho por ter aceitado o desafio de me orientar.
- Aos amigos do grupo de Bioeletroquímica e Interfaces: Andressa, João, Vítor, Rodrigo, Kamila, Graziela, Fernanda, Ayaz, Thiago, Tharik e Antônio que me receberam como uma família e me ajudaram sempre que possível.
- Aos amigos da minha casa em São Carlos: Vítor A. N. Carvalho, Éverton L. F. Ferreira, Rodrigo M. Iost, João Clécio A. Pereira, Ronaldo Araújo e Antônio F. A. A. Melo pelo companheirismo.
- Ao Instituto de Química de São Carlos pelas instalações e infraestrutura que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos membros das oficinas de vidraria e mecânica do IQSC-USP pela ajuda na confecção das peças customizadas para a construção e desenvolvimento dos experimentos aqui descritos.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida (Processo nº 130492/20167).
- Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo uso da linha IR1 de infravermelho do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na pessoa do Raul O. Freitas pelo auxílio nas medidas de s-SNOM.

- Ao professor Filipe C. D. A. Lima (IFSP – Campus Matão) pelas discussões sobre os aspectos físicos em escala atômica do grafeno.
- Aos amigos em Teresina-PI que sempre me incentivaram nessa caminhada acadêmica e científica.
- Aos professores Edson A. Ticianelli, Ernesto R. Gonzalez, Laudemir C. Varanda, Fábio H. B. Lima e Sérgio A. S. Machado do IQSC-USP pelos conhecimentos transmitidos durante as disciplinas cursadas.

EPIGRAFE

“A vida está cheia de desafios que, se aproveitados de forma criativa, transformam-se em oportunidades.”

Marxwell Maltz

RESUMO

Esta dissertação de mestrado aborda dois estudos que foram desenvolvidos utilizando a técnica de microscopia FTIR (micro-FTIR): a reatividade do grafeno funcionalizado e a eletroquímica *in-situ* com micro-FTIR para avaliação de reações redox. A reatividade e a distribuição de cargas em materiais 2D, mais especificamente em folhas individuais de grafeno, têm sido alvo de muita investigação na última década. No entanto, ainda não é conhecido como elas se apresentam em grafeno com grandes áreas, uma vez que a maioria dos estudos utilizam áreas muito pequenas ($\sim \mu\text{m}^2$). Neste estudo, investigou-se experimentalmente como um eletrodo formado por uma única folha de grafeno se comporta quando sua estrutura é alterada por funcionalização covalente. Utilizando microespectroscopia na região do infravermelho, avaliou-se a funcionalização de grafeno com unidades de ácido benzoico no grafeno ancorados eletroquimicamente. O mapeamento químico mostrou que a distribuição espacial dessas unidades não ocorre uniformemente, ao invés disso, existem pontos específicos de ancoramento. Por fim, observou-se que a funcionalização ocorre mais intensamente na borda da folha de grafeno, alterando as propriedades óticas e eletroquímicas deste material, reduzindo o ganho ótico proporcionado pelos plásmons e aumentando a resistência de transferência heterogênea de elétrons. Para o segundo capítulo dessa dissertação, aplicou-se a microespectroscopia FTIR multiplex ao estudo da mudança química de um eletrodo de ouro modificado com azul da prússia (AP). Para isso, observou-se que uma etapa limitante era a confecção de um porta-amostra que reduzisse a camada de eletrólito ao mínimo de forma que a água não mais absorvesse a radiação de forma majoritária. Logo, foi possível o estudo vibracional de vários pontos da superfície do eletrodo, observando-se a influência do potencial aplicado, onde tem-se uma grande dependência dos sinais referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do AP com a condição de potencial imprimida no eletrodo.

Palavras chave: Microespectroscopia FTIR; Grafeno funcionalizado; Eletroquímica *in-situ*; Reatividade.

ABSTRACT

This Masters dissertation approaches two studies developed using the FTIR microspectroscopy technique (micro-FTIR): the activity of graphene functionalized and the *in-situ* electrochemistry with micro-FTIR for the evaluation of redox reactions. Reactivity and charge distribution in 2D materials, especially in single graphene sheets, have been the focus of extensive investigation during the last decade. However, there is still no knowledge on how large-area graphene behaves, since most of the studies utilize too small areas ($\sim\mu\text{m}^2$). In this study, we aim to investigate experimentally how an electrode composed of only one single sheet of graphene behaves when its structure is changed by covalent functionalization. Using infrared microspectroscopy, the electrochemically induced covalent functionalization of graphene with benzoic acid unities was evaluated. The chemical mapping showed that the spatial distribution of these unities does not occur uniformly, instead, there are specific anchoring points. Lastly, it was observed that the functionalization occurs more intensely on the edges of the graphene sheet and that the covalent, affecting its optical and electrochemical properties, reducing the optical gain provided by the plasmons and increasing the resistance of heterogeneous electron transfer. In the second chapter of this dissertation, multiplex FTIR microspectroscopy was applied to the study of the chemical changes of a gold electrode modified with Prussian blue (PB). It was observed that the limiting step for this type of analysis was the building of a sample holder that reduces the electrolyte layer to the minimum in a way that water did not absorb the radiation in majority. Therefore, a vibrational study of several points of the electrode surface was possible evaluating the influence of the applied potential, where there is a dependence of the signals related to the $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching mode from PB on the potential condition applied to the electrode.

Keywords: FTIR microspectroscopy; Functionalized graphene; *In-situ* electrochemistry; Reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Métodos de obtenção de grafeno: (a) exfoliação mecânica, (b) exfoliação via química líquida e (c) por deposição química em fase de vapor.	23
Figura 2 - Diferença na resposta voltamétrica do processo do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ usando eletrodos de HOPG de plano basal, plano de borda e nanotubos de carbono.	25
Figura 3 – Ilustração de uma análise microespectroscópica. (a) Espectros coletados em duas regiões distintas da amostra, sendo selecionado um sinal específico; (b) imagem da amostra com os pontos onde os espectros são coletados; e (c) imagem da amostra em função da intensidade de um sinal em escala de cores.	26
Figura 4 – Instrumentação de microespectroscopia FTIR nos modos (a) reflexão, (b) transmissão e (c) por reflexão total atenuada (ATR).	27
Figura 5 – Processo de fabricação do eletrodo de grafeno pela transferência a um substrato de Si/SiO ₂ . (1) Aplicação de uma camada de polímero sobre o grafeno; (2) Dissolução do suporte de cobre; (3) Transferência do filme polímero/ grafeno para o substrato de Si/SiO ₂ com contato elétrico de Pt; (4) Remoção da camada de polímero e isolamento do contato elétrico.	31
Figura 6 – Esquema de um experimento eletroquímico utilizando-se grafeno como eletrodo de trabalho (WE), Ag/AgCl _{sat} como eletrodo de referência (RE) e um fio de platina como contra-eletrodo (CE).	32
Figura 7 – Esquema ilustrativo da configuração instrumental para análise por microscopia ótica de campo próximo (s-SNOM).	34
Figura 8 – Estrutura das superfícies gráficas: (a) grafeno e (b) fibra flexível de carbono. (c) Esquema da reação de funcionalização eletroquímica covalente de superfícies gráficas com ácido benzoico.	36
Figura 9 – Fibras de carbono utilizadas em varredura voltamétrica na (a) presença dos íons diazônio e (b) apenas em eletrólito de ácido sulfúrico. (c) Comparação dos voltamogramas na presença e ausência do íon diazônio. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 1 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura 0,05 V·s ⁻¹ , T = 5 °C.	37
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos de eletrodo de (a) grafeno e (b) ouro em meio contendo íon diazônio de ácido benzoico. Em destaque nos gráficos, têm-se os processos de redução quando removidas as contribuições de correntes capacitivas e ajustada a linha de base. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 1 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura 0,05 V·s ⁻¹ , T = 5 °C.	38
Figura 11 – Espectros de FTIR dos eletrodos de (a) ouro funcionalizado, (b) grafeno funcionalizado, (c) grafeno pristino e (d) filme de PMMA obtidos pelo modo ATR.	40
Figura 12 – Micrografia do eletrodo de grafeno (a) recém transferido para o substrato de Si/SiO ₂ , (b) após eletrodeposição de cobre aplicando 10 mA·cm ⁻² por 60 s.	42

Figura 13 – (a) Ilustração da demarcação litográfica da área exposta à funcionalização e (b) após funcionalização e troca da litografia para expor também uma área pristina à deposição de cobre. Micrografia de um eletrodo de grafeno (c) recém transferido para o substrato de Si/SiO₂ e (d) após a deposição de cobre por 10 s depois da funcionalização e remoção da resina isolante. 43

Figura 14 – Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de grafeno pristino e funcionalizado com ácido benzoico no processo de transferência de carga em solução equimolar ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. As linhas contínuas representam os espectros dos circuitos equivalentes simulados para cada eletrodo. Eletrólito suporte: KCl 0,1 mol·L⁻¹, T = 25 °C. 44

Figura 15 – Análise Micro-FTIR de grafeno modificado. (a) Imagem ótica da fronteira entre a região (i) funcionalizada e (ii) não funcionalizada com a notável diferença de cobre depositado; (b) distribuição do νC-H, (c) espectro FTIR obtido da folha de grafeno funcionalizada com ácido benzoico (●) sem e (●) com amplificação de sinal por SEIRA..... 45

Figura 16 – Fenômeno de amplificação por ressonância do campo elétrico da ligação com o campo elétrico dos plásmons da superfície metálica. 46

Figura 17 – Análise s-SNOM da folha de grafeno pristino. (a) Imagem de AFM da folha de grafeno em uma fronteira com a superfície de SiO₂. (b) Imagem de infravermelho de banda-larga coletada simultaneamente à varredura de AFM. (c) Perfis topográfico e ótico da mesma região (linha contínua em ambas imagens) da região de fronteira da folha de grafeno com o substrato de SiO₂. 47

Figura 18 – Análise s-SNOM da folha de grafeno funcionalizada com ácido benzoico. (a) Imagem de AFM da folha de grafeno funcionalizada em uma fronteira com a superfície de SiO₂. (b) Imagem de infravermelho de banda-larga coletada simultaneamente à varredura de AFM. (c) Perfis topográfico e ótico da mesma região (linha contínua em ambas imagens) da região de fronteira com o substrato de SiO₂ da folha de grafeno funcionalizada. 48

Figura 19 – Esquema ilustrativo da heteroestrutura (a) grafeno/SiO₂ e (b) grafeno funcionalizado/SiO₂ com as partículas que quando interagem de forma construtiva fornecem o aumento da interação com a radiação infravermelho. Quando há a destruição da estrutura contínua dos elétrons ressonantes na estrutura do grafeno, tem-se a perda do acoplamento e apenas as partes que permanecem intactas que continuam com um acoplamento fônon/plásmon efetivo..... 50

Figura 20 – Configuração experimental do acoplamento de uma célula eletroquímica em um espectrômetro de massas para análise por DEMS. 56

Figura 21 – Oxidação de CO observada por espectroeletroquímica FTIR. (a) Espectros mostrando o consumo do CO e formação de CO₂. (b) Perfil de evolução das bandas como função do potencial aplicado..... 56

Figura 22 – Microespectroeletrólitoquímica FTIR de cristais de NiFe hidrogenase. (a) Imagem microscópica do cristal da enzima em forma de bastão. Em destaque, a área sobre a qual coletou-se espectros de FTIR. (b) Espectro de FTIR do cristal (i) com o espectro de referência em -359 mV e (ii) com o espectro de referência em +241 mV. 57

Figura 23 – Estrutura cristalina do AP. Esferas coloridas representam os átomos de: (●) Fe^{3+} , (●) Fe^{2+} , (●) C, (●) N. 58

Figura 24 – (a) Voltamograma cíclico típico do AP em eletrólito de KCl. (b) Espectros eletrônicos na região do visível aplicando-se diferentes potenciais no filme de AP: (i) -0,3; (ii) +0,5; e (iii) +1,4 V. 59

Figura 25 – (a) Configuração instrumental para o acoplamento das medidas microespectroscópicas com o controle eletroquímico da superfície analisada. (b) Corte em seção transversal do porta amostra detalhando os componentes da célula eletroquímica. Partes do porta amostra: (c) parte superior, (d) câmara inferior e (e) janela de CaF_2 que se ajusta na parte superior. (f) Fotografia do sistema montado e com os eletrodos conectados. 62

Figura 26 – Espectro de infravermelho do filme de azul da Prússia eletrodepositado em eletrodo de ouro em modo ATR. 64

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro modificado com azul da Prússia nas janelas de varredura (a) -0,2 a 1,0 V e (b) -0,2 a 0,5 V à velocidade de varredura: $0,025 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Eletrólito suporte: KCl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$ 65

Figura 28 – Espectroeletrólitoquímica FTIR do filme de AP em ouro na janela de -0,2 a 0,4 V. $T = 20^\circ \text{C}$ e eletrólito suporte: KCl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 66

Figura 29 – Espectros de FTIR característicos da água (H_2O) e da água deuterada (D_2O), indicando os deslocamentos dos sinais referentes à troca isotópica nas vibrações de ($\rightarrow$) estiramento $\nu\text{O-H}$ para $\nu\text{O-D}$ e ($\rightarrow$) deformação $\delta\text{O-H}$ para $\delta\text{O-D}$ 67

Figura 30 – Filme de PE em substrato de Si/SiO_2 (a) sem interferentes e (b) com um fino filme de água obtido pressionando-se uma janela de CaF_2 diretamente contra o filme de PE. (i) Imagem ótica, (ii) espectros de FTIR coletados nas regiões (1) sem e (2) com PE e (iii) mapas da distribuição da intensidade do sinal em 1493 cm^{-1} 69

Figura 31 – Espectro de infravermelho do CaF_2 mostrando o limite utilizável desta janela como componente transparente à radiação eletromagnética. 70

Figura 32 – Efeito da camada de eletrólito na intensidade do sinal de infravermelho. (a) Sinal de feixe único (●) sem interferentes, (●) com apenas 3 mm de CaF_2 , (●) 3 mm de CaF_2 + 9 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 18 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 27 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 36 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 45 μm de H_2O . (b) Decaimento exponencial do sinal de infravermelho em função da altura da camada de eletrólito no número de onda de 2926. 71

Figura 33 – Espectroeletróquímica FTIR do eletrodo de ouro modificado com AP. (a) Espectros de FTIR deste eletrodo em cada sobrepotencial aplicado. (b) Intensidade das bandas em (●) 2050 e (●) 2100 cm^{-1} em cada sobrepotencial. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e eletrólito suporte: KCl 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 72

Figura 34 – Mudança ótica (esquerda) e química (direita) do filme de AP em ouro em função do sobrepotencial. Nos mapas químicos são presentes em escala de cor a intensidade de três regiões espectrais: 2150, 2100 e 2050 cm^{-1} . $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e eletrólito suporte: KCl 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Barra de escala representa 50 μm 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados nos experimentos	30
Tabela 2 – Equipamentos utilizados nos experimentos.....	30
Tabela 3 – Recobrimento das superfícies após funcionalização eletroquímica com ácido benzoico	40
Tabela 4 – Reagentes utilizados nos experimentos	61
Tabela 5 – Equipamentos utilizados nos experimentos.....	61

Listas de Abreviaturas e Siglas

ADH	Álcool desidrogenase
AFM	Microscopia de força atômica (do inglês: <i>Atomic Force Microscopy</i>)
Ag/AgCl _{sat}	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em meio saturado de cloreto de potássio
AP	Azul da Prússia
ATR	Espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada (do inglês: <i>Attenuated Total Reflection</i>)
BP	Branco da Prússia
BS	Divisor de feixes (do inglês: <i>Beamsplitter</i>)
CVD	Deposição química em fase de vapor (do inglês: <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DEMS	Espectrometria de massas eletroquímica diferencial (do inglês: <i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i>).
DOS	Densidade de estados (do inglês: <i>Density of States</i>)
FFC	Fibras flexíveis de carbono
FPA	Arranjo de fotodetectores no plano focal (do inglês: <i>Focal Plane Array</i>)
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared</i>)
GC-MS	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (do inglês: <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
HOPG	Grafite pirolítico altamente orientado (do inglês: <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>)
k_{HET}	Constante de transferência heterogênea de elétrons
LC-NMR	Cromatografia líquida acoplada a ressonância magnética nuclear (do inglês: <i>Liquid Chromatography-Nuclear Magnetic Resonance</i>)
MCT	Detector de radiação infravermelho composto pelos elementos HgCdTe
Micro-FTIR	Microscopia acoplada à espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Poliestireno

PMMA	Polimetilmetacrilato
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
R _{TC}	Resistência de transferência de carga
SECCM	Microscopia de varredura eletroquímica (do inglês: <i>Scanning Electrochemical Cell Microscopy</i>)
SEIRA	Absorção de radiação infravermelho intensificada em superfícies (do inglês: <i>Surface Enhanced Infrared Absorption</i>)
s-SNOM	Microscopia ótica de campo próximo do tipo espalhamento (do inglês: <i>Scattering-Type Near-Field Scanning Optical Microscopy</i>)
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Listas de Símbolos

F	Quantidade de espécies reagentes em uma reação eletroquímica
A	Área do eletrodo
E	Potencial elétrico
F	Constante de Faraday
i	Corrente elétrica
j	Densidade de corrente
n	Número de elétrons envolvido em uma reação eletroquímica
Q	Carga envolvida em um processo eletroquímico
T	Temperatura
v	Velocidade de varredura
ν	Modo vibracional de estiramento
I	Intensidade do feixe refletido
I_0	Intensidade do feixe incidido
L	Caminho ótico
α_λ	Coefficiente de absorção

Sumário

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS	19
 Capítulo I – Estudo da reatividade eletroquímica de grafeno para o ancoramento covalente de ácido benzoico	20
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	22
2.1 OBTENÇÃO DO GRAFENO	22
2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE FOLHAS DE GRAFENO	23
2.3 REATIVIDADE DE SUPERFÍCIES GRAFÍTICAS	24
2.4 MICROESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO.....	25
3 OBJETIVOS	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	30
4.2 PREPARO DOS ELETRODOS DE GRAFENO	30
4.3 MODIFICAÇÃO COVALENTE ELETROQUIMICAMENTE INDUZIDA	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	33
4.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE NOS ELETRODOS DE GRAFENO	33
4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	33
4.7 MICROSCOPIA ÓTICA DE CAMPO PRÓXIMO (s-SNOM).....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DO GRAFENO.....	36
5.2 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS COM GRAFENO MODIFICADO	41
5.3 DISTRIBUIÇÃO DA FUNCIONALIZAÇÃO NO GRAFENO.....	45
6 CONCLUSÃO.....	51
 Capítulo II – Microespectroscopia FTIR multiplex acoplada a eletroquímica para o estudo de heteroestruturas redox com resolução espacial	52
1 INTRODUÇÃO	53
2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	55
2.1 ESPECTROSCOPIAS ACOPLADAS À ELETROQUÍMICA	55
2.2 MICROESPECTROSCOPIA EM SISTEMAS CONTROLADOS POR ELETROQUÍMICA.....	57

2.3 O COMPOSTO AZUL DA PRÚSSIA	58
3 OBJETIVOS	60
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
4.1 DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA ACOPLADA AO MICROSCÓPIO FTIR	61
4.2 MEDIDA DA INTERFERÊNCIA DA ÁGUA NO SINAL ESPECTROSCÓPICO DE INFRAVERMELHO	63
4.3 ELETROSÍNTESE DOS FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA.....	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 ELETRODO DE OURO MODIFICADO COM AZUL DA PRÚSSIA	64
5.2 INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISE MICROESPECTROSCÓPICA DE INFRAVERMELHO EM MEIO AQUOSO	66
5.3 ACOPLANDO MICROESPECTROSCOPIA FTIR COM ELETROQUÍMICA.....	71
6 CONCLUSÃO.....	75
REFERÊNCIAS	76
ANEXO.....	84

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS

No primeiro capítulo intitulado “*Estudo da reatividade eletroquímica de grafeno para o ancoramento covalente de ácido benzoico*”, investiga-se o comportamento do grafeno quando utilizado como eletrodo, principalmente em uma importante etapa dessa aplicação: o ancoramento covalente de grupos funcionais, em que se foca em como essas funcionalizações se distribuem na superfície do eletrodo e como elas afetam as propriedades óticas e eletroquímicas do grafeno.

No segundo capítulo “*Microespectroscopia FTIR multiplex acoplada a eletroquímica para o estudo de heteroestruturas redox com resolução espacial*”, apresenta-se o desenvolvimento de uma nova configuração instrumental para o acoplamento das técnicas de microespectroscopia multiplex de infravermelho com eletroquímica. Nesta etapa, discorre-se sobre as limitações e desafios do acoplamento de medidas microespectroscópicas com sistemas em meio aquoso como no caso da eletroquímica, apresentando uma nova instrumentação para a análise química de heteroestruturas em função do estado de oxidação.

**Capítulo I – Estudo da reatividade eletroquímica de grafeno para o
ancoramento covalente de ácido benzoico**

1 INTRODUÇÃO

Os materiais bidimensionais foram isolados de forma bem sucedida há pouco mais de uma década,¹ revolucionando os conceitos de superfície e apresentando à comunidade novas perspectivas nos cunhos da ciência e tecnologia. O passo inicial dessa nova classe de materiais foi alcançado com o isolamento do grafeno,² em que filmes de espessura atômica foram estudados e foi constatado que de fato suas propriedades são bem diferentes dos materiais tridimensionais. No entanto, devido à competição pela novidade na comunidade científica, observa-se uma preferência para as aplicações tecnológicas. Como no caso da contaminação por cobre, muitas propriedades eletrocatalíticas foram atribuídas ao grafeno quando na verdade este material era na maioria dos casos inerte aos sistemas previamente estudados na ausência do metal contaminante.³

Grafeno de grandes áreas geométricas (na ordem de cm^2) geralmente é obtido pelo processo de deposição química em fase de vapor (ou CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*).⁴ Devido ao suporte mais utilizado para esta deposição ser uma folha de cobre, por muito tempo teve-se a presença deste elemento nas plataformas eletródicas mesmo que em baixas quantidades na ordem de traços, visto que anteriormente removia-se este suporte apenas por rotas químicas. Uma vez utilizado um procedimento de eletrodissolução em meio ácido não oxidante para a remoção mais eficiente do suporte metálico, estudos mostram que o eletrodo de grafeno não mais apresentava atividade catalítica comprovando que essas propriedades eram oriundas do metal contaminante e não do grafeno.³

Neste capítulo, relata-se um estudo de como ocorre a funcionalização de folhas de grafeno-CVD por meios de ancoramento covalente sem a presença do contaminante supracitado. A estratégia de funcionalização utilizada necessita da perturbação eletrônica do grafeno para que ocorra a transferência eletrônica para o agente funcionalizante. Por técnicas como voltametria cíclica, micro-FTIR, s-SNOM e espectroscopia de impedância eletroquímica é evidenciada uma distribuição não uniforme da funcionalização ao longo da extensão do eletrodo e que esta funcionalização afeta diretamente os processos de organização e transferência heterogênea de elétrons com o meio externo e que a quebra da continuidade dos elétrons π pela formação de pontos de hibridização sp^3 afeta a organização dos plásmons na estrutura do grafeno.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 OBTENÇÃO DO GRAFENO

Materiais bidimensionais formados por monocamadas atômicas como grafeno, fósforo negro e dicalcogenetos de metais de transição (ex.: WS_2 , MoS_2) têm atraído a atenção da comunidade científica devido às propriedades diferenciadas em comparação a materiais *bulk* como o grafite.⁵ O grafeno, em especial, é um material da espessura de um átomo composto apenas por carbono com hibridização sp^2 em estrutura quase planar no formato de colmeia,⁶ o qual possui capacidade de condução térmica e eletrônica da ordem de 10 vezes maior que o grafite.⁷

Durante muito tempo, o grafeno foi conhecido apenas conceitualmente e por muitas vezes considerado impossível de se obter.^{8,9,10} No entanto, em 2004, este alótropo do carbono foi isolado pela primeira vez por meio da separação sequencial das camadas de um bloco de grafite através da exfoliação mecânica com uma fita adesiva (Figura 1a).² Desde então, diferentes formas para a obtenção de grafeno têm sido desenvolvidas,¹¹ devido à constatação das propriedades únicas deste material após este estudo pioneiro.

As duas formas mais comumente usadas para obter folhas únicas de grafeno são a (1) exfoliação química e a (2) deposição química em fase de vapor (Figura 1). O primeiro método se baseia na abordagem *top-down* de nanofabricação, em que tratamentos químicos são utilizados para separar e isolar as camadas atômicas de carbono que compõem um bloco de grafite (Figura 1b).¹² Já no método CVD, tem-se a abordagem inversa: *bottom-up*, em que a folha de grafeno é construída a partir da organização de átomos de carbono, obtidos pela degradação térmica de gás metano em atmosfera redutora (argônio e hidrogênio) sobre um suporte metálico, geralmente cobre (Figura 1c).¹³ Esta última metodologia proporciona a obtenção de folhas de grafeno com áreas maiores (na ordem de cm^2), o que permite o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos com áreas controladas.¹⁴

Figura 1 – Métodos de obtenção de grafeno: (a) exfoliação mecânica, (b) exfoliação via química líquida e (c) por deposição química em fase de vapor.

Fonte: Autoria própria

Um dos fatores limitantes da aplicação de grafeno CVD é a transferência da folha do suporte metálico para os substratos sobre os quais serão realizados estudos ou mesmo desenvolvidos os dispositivos,¹⁵ tendo em vista a fragilidade de um filme formado por uma única camada de átomos e também a facilidade com o que a folha de grafeno se aglomera e enrola.¹⁶ O primeiro método de transferência de grafeno foi relatado em 2009⁴ e ainda continua sendo o mais utilizado até esta data. Este método se baseia no uso de filmes poliméricos espessos como substrato temporário para a folha de grafeno, que é posicionada no substrato de interesse e o polímero é removido subsequentemente. Diversos polímeros vêm sendo utilizado para esse processo, tais como o polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PE) e polidimetilsiloxano (PDMS).¹⁵

2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE FOLHAS DE GRAFENO

A funcionalização de eletrodos é uma forma de modificar a estrutura da superfície com a incorporação de grupos funcionais que melhorem a atividade da superfície para a aplicação desejada. Dois dos principais objetivos da modificação de eletrodos é o aumento da especificidade

a uma determinada molécula e o aumento da estabilidade do eletrodo nas condições experimentais usadas.¹⁷ A especificidade é buscada quando um material é utilizado para fins de eletrocatalise¹⁸ ou sensoriamento,¹⁹ sendo que a funcionalização de superfícies também acarreta mudanças na reatividade do eletrodo, podendo torná-lo mais reativo ou passivá-lo tornando-o mais resistente à corrosão.²⁰

O grafeno, por ser um material grafítico, pode ser funcionalizado por rotas químicas similares ao grafite.²¹ Geralmente, essas modificações são classificadas em 1) funcionalizações não-covalentes e 2) funcionalizações covalentes. No primeiro caso, tem-se a modificação da superfície do grafeno pela imobilização de moléculas por interações reversíveis, as quais são obtidas por processos de auto-organização dessas moléculas nas superfícies, principalmente por acoplamentos com os elétrons π do grafeno.²² No segundo caso, a modificação ocorre pela criação de uma ligação covalente entre os átomos da superfície e os do agente funcionalizante. Para o grafeno, essa modificação leva à mudança na estrutura do material como um todo pois devido à formação de uma ligação covalente, tem-se a mudança na hibridização dos átomos de carbono de sp^2 a sp^3 na estrutura do grafeno, perdendo-se a continuidade dos elétrons que lhe é característica e causando mudanças profundas nas propriedades químicas e físicas do grafeno.²³

Utilizando-se grafeno como eletrodo, a modificação da superfície pela incorporação de grupos funcionais é uma etapa importante para a utilização deste material como eletrodo, visto que grupos funcionais possibilitam um efetivo ancoramento de moléculas na superfície como mediadores redox²⁴ e eletrocatalisadores.²⁵

2.3 REATIVIDADE DE SUPERFÍCIES GRAFÍTICAS

Eletrodos de carbono grafite, nas formas pirolíticas, altamente orientado (HOPG – do inglês: *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) ou mesmo na forma de pastas de carbono e carbono vítreo são provavelmente as espécies mais utilizadas em eletroquímica devido a sua versatilidade e estabilidade.^{26,27} Superfícies de carbono também são conhecidas pela estabilidade na construção de dispositivos que dependem do ancoramento de moléculas no eletrodo, tais como catalisadores biológicos²⁸ e inorgânicos.²⁹

Uma característica importante de superfícies grafíticas observada por Banks e colaboradores³⁰ é que a reatividade eletroquímica destes eletrodos difere bastante dependendo da

quantidade de defeitos presentes na interface eletródica. Eles demonstraram sistematicamente que a reversibilidade dos processos eletroquímicos de espécies em solução utilizando-se eletrodos de plano basal é muito menor que o mesmo processo em eletrodos de grafite orientado aos planos de borda (Figura 2). Isso por que os planos de borda são onde estão presentes os defeitos estruturais e pontos de assimetria na estrutura do grafite.

Figura 2 - Diferença na resposta voltamétrica do processo do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ usando eletrodos de HOPG de plano basal, plano de borda e nanotubos de carbono.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Banks et al., 2005³⁰ com permissão da Royal Society of Chemistry.

Esses defeitos existentes na estrutura do grafite são necessários para uma troca de elétrons efetiva na interface com o eletrólito e geram mais densidades de estados (DOS) disponíveis com energia próxima ao do nível de Fermi que permitem os elétrons ocuparem mais níveis energéticos.³¹ No entanto, a criação de defeitos em demasia dificulta os processos de transferência de elétrons e gera uma tendência a tornar o material gráfitico isolante.³²

2.4 MICROESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

Devido à dificuldade de se obter dispositivos de grafeno com grandes áreas, é necessário que as análises espectroscópicas deste material sejam realizadas em instrumentos que permitam

uma distinção micrométrica da área analisada. Corriqueiramente, usa-se a microespectroscopia Raman, posto que esta técnica é sensível a mudanças na geometria e na estrutura de materiais gráfiticos.³³ No entanto, essas informações se dão apenas em relação à estrutura do material gráfitico, em que se observa a ativação de modos vibracionais atribuídos a defeitos na estrutura do material por meio de quebra de ligações e alteração na sua simetria. A detecção de modos vibracionais característicos de funcionalizações é por muitas vezes impraticável e a análise de funcionalizações se dá indiretamente por meios do acompanhamento da formação de defeitos na estrutura.³⁴

Uma alternativa para a obtenção de informações referentes à identidade química do agente funcionalizante em folhas de grafeno é a técnica de microespectroscopia no infravermelho (micro-FTIR). Esta técnica permite a identificação de grupos funcionais presentes em regiões específicas da amostra, com resolução espacial na ordem de micrômetros, aproximando-se ao limite de difração da luz ($d \sim \lambda/2$), sendo possível ainda a análise de como a intensidade do sinal referente à vibração da molécula funcionalizante se distribui ao longo da superfície analisada (Figura 3).³⁵

Figura 3 – Ilustração de uma análise microespectroscópica. (a) Espectros coletados em duas regiões distintas da amostra, sendo selecionado um sinal específico; (b) imagem da amostra com os pontos onde os espectros são coletados; e (c) imagem da amostra em função da intensidade de um sinal em escala de cores.

Fonte: Autoria própria

A maior diferença entre o espectrômetro e o microscópio FTIR é a forma como a radiação é focalizada na amostra. De fato, o microscópio possui como esqueleto a mesma instrumentação do espectrômetro, em que o feixe é gerado em uma fonte de radiação infravermelha, passa por um interferômetro, é incidido na amostra e por fim coletado em um detector sensível à radiação

infravermelha. No caso do microscópio, o feixe é focalizado na amostra por lentes de microscópio, conhecidas como lentes Schwarzschild. Essas lentes permitem também a visualização da região analisada, onde se obtém assim uma incidência otimizada da radiação na amostra. Dependendo do jogo de espelhos existentes no instrumento, a análise pode ser realizada pelos modos de reflexão e transmissão (Figura 4). Uma variante do modo de reflexão é o modo de reflexão total atenuada ou ATR (do inglês: *attenuated total reflection*), cuja lente objetiva utilizada possui um cristal de alto índice de refração onde o feixe é incidido. Este cristal fica em contato íntimo com a amostra durante a análise e apenas a fração superficial da amostra ($\sim 5 \mu\text{m}$) é atingida pela radiação.

Figura 4 – Instrumentação de microespectroscopia FTIR nos modos (a) reflexão, (b) transmissão e (c) por reflexão total atenuada (ATR).

Fonte: Autoria própria

Dois tipos de detectores são empregados neste tipo de análise. Com detectores de ponto único ou monoelementares, o feixe é focalizado na amostra e todo feixe que chega no detector é interpretado na forma de um único espectro. Para se ter uma resolução espacial ao se utilizar detectores monoelementares, necessita-se que a análise seja realizada com a varredura de várias regiões da amostra, coletando-se um espectro a cada medida. Uma outra classe de detectores são os *Focal Plane Arrays* (ou FPA, em português: arranjos de fotodetectores no plano focal) ou multielementares. Neste caso, o detector é construído pelo arranjo de vários detectores em um único sistema eletrônico capaz de dividir o feixe que chega ao detector em vários sinais eletrônicos

individuais e assim interpretar o feixe incidente como proveniente de várias regiões diferentes da amostra, provendo uma resolução espacial em duas dimensões.

No entanto, a maior dificuldade da aplicação desta técnica na análise de folhas de grafeno é a obtenção de razões sinal/ruído satisfatórias, uma vez que o sinal obtido é dependente da quantidade de matéria presente na amostra e o grafeno que é composto por monocamada atômica não contém muita quantidade de matéria a ser analisada. Outro ponto importante também é o de como a radiação é refletida/interage com a amostra e o substrato, sendo o substrato sobre o qual a folha de grafeno se encontra suportada um elemento crucial na análise por FTIR.³⁶

3 OBJETIVOS

O ancoramento de moléculas com grupos funcionais é uma estratégia comum para uma posterior imobilização de moléculas relevantes em eletroquímica, como mediadores redox e biomoléculas. Dessa forma, visando um entendimento maior sobre o comportamento do grafeno frente o ancoramento de grupos funcionais, este estudo busca investigar como a distribuição dos grupos funcionais em eletrodos compostos por folhas individuais de grafeno com grande área por microespectroscopia FTIR após a funcionalização covalente com ácido benzoico e como esta funcionalização afeta as propriedades eletrônicas do grafeno.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Todas as vidrarias e substratos foram previamente limpos de modo a evitar qualquer tipo de contaminação nos experimentos. As soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade 18,2 MΩ·cm. Os experimentos foram realizados com os reagentes listados na Tabela 1 e os equipamentos listados na Tabela 2.

Tabela 1 – Reagentes e materiais utilizados nos experimentos

Reagente	Procedência
Ácido 4-aminobenzóico	Sigma-Aldrich®
Ácido clorídrico	Fluka®
Ácido sulfúrico	Vetec®
Cloreto de potássio	Synth®
Folha de grafeno CVD depositado em cobre	Graphene Supermarket®
Hexacianoferrato (II) de potássio	Sigma-Aldrich®
Hexacianoferrato (III) de potássio	Sigma-Aldrich®
Lâmina de vidro recoberta com ouro	Sigma-Aldrich®
Nitrato de sódio	Sigma-Aldrich®
Peróxido de hidrogênio	Vetec®
Poliestireno (MM = 10.000 g·mol ⁻¹)	Sigma-Aldrich®
Polimetilmetacrilato (MM = 4.000 g·mol ⁻¹)	Sigma-Aldrich®
Resina de nitrocelulose	Cosmed®
Substrato de silício recoberto com uma camada de dióxido de silício (90 nm)	Graphene Supermarket®
Tolueno	Sigma-Aldrich®

Tabela 2 – Equipamentos utilizados nos experimentos

Equipamento	Fabricante
Microscópio Hyperion 3000 acoplado ao espectrômetro de infravermelho Vertex 70v	Bruker®
Mufla EDG 3P-S	EDG®
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N	Autolab®
Microscópico NeaSNOM	Neaspec®

4.2 PREPARO DOS ELETRODOS DE GRAFENO

Folhas individuais de grafeno de grandes áreas (2,5 × 2,5 cm²) foram obtidas comercialmente em suporte de cobre. Assim, para se construir um eletrodo de grafeno que evite interferências provenientes desse substrato metálico, prepararam-se eletrodos de grafeno em suportes mais inertes que não alteram e influenciam suas propriedades. Para isso, os eletrodos contendo grafeno foram construídos por meio da transferência de folhas de grafeno CVD para um

substrato de Si/SiO₂ de acordo com metodologia otimizada pelo nosso grupo em parceria com o Instituto Max Planck (Stuttgart – Alemanha) (Figura 5).³ Uma camada de PE ou PMMA dissolvido em tolueno (50 mg·mL⁻¹) foi aplicada sobre o grafeno e o polímero foi depositado por evaporação do solvente em estufa a 75 °C por 15 minutos. Após isso, o cobre foi removido pela oxidação em solução de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio (1,4 mol·L⁻¹ HCl + 0,5 mol·L⁻¹ H₂O₂). Após essa remoção, o grafeno suportado em polímero foi lavado em água deionizada para a eliminação dos resíduos de ácido e enfim transferido para o substrato de Si/SiO₂ e levado à estufa a 95 °C por 10 minutos como um pré-tratamento térmico para melhor aderir o grafeno na superfície do SiO₂. Posteriormente, o polímero foi removido com tolueno. Esse substrato possui um contato elétrico de platina previamente depositada por pulverização catódica (*sputtering*). Para a remoção dos resíduos orgânicos e melhor fixação do grafeno ao substrato, o eletrodo passou por um tratamento térmico a 585 °C por 1 minuto em atmosfera de argônio e posteriormente o contato elétrico foi isolado com uma resina de nitrocelulose. Por fim, o grafeno foi submetido a um processo de remoção dos resíduos de cobre através de ciclagem eletroquímica (*e-etching*) em solução eletrolítica contendo HCl 0,1 mol·L⁻¹.³

Figura 5 – Processo de fabricação do eletrodo de grafeno pela transferência a um substrato de Si/SiO₂. (1) Aplicação de uma camada de polímero sobre o grafeno; (2) Dissolução do suporte de cobre; (3) Transferência do filme polímero/ grafeno para o substrato de Si/SiO₂ com contato elétrico de Pt; (4) Remoção da camada de polímero e isolamento do contato elétrico.

Fonte: Autoria própria

4.3 MODIFICAÇÃO COVALENTE ELETROQUIMICAMENTE INDUZIDA

A modificação covalente dos eletrodos de grafeno e de ouro foi realizada pela reação do eletrodo com um sal de diazônio de ácido benzoico. Esta metodologia baseia-se no ataque radicalar ao eletrodo usando-se um íon diazônio que é sintetizado a partir de uma amina primária aromática na presença de nitrito em meio ácido.^{37,38,39} Para isso, foram preparadas duas soluções, sendo a primeira 5 mL de solução aquosa de ácido 4-aminobenzoico ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e ácido sulfúrico ($2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a segunda uma solução de nitrito de sódio ($8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Essas duas soluções foram misturadas sob agitação constante ao abrigo da luz e mantidas em banho de gelo para a reação ocorrer em uma temperatura próxima a 5°C . Após a solução se tornar amarelada (depois de aproximadamente 20 minutos), esta foi usada como eletrólito para as funcionalizações eletroquímicas. Utilizou-se grafeno e ouro como eletrodos de trabalho em diferentes experimentos, enquanto que Ag/AgCl (saturado de KCl) e platina foram utilizados como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente (Figura 6). A funcionalização ocorreu via eletrorredução do íon diazônio por voltametria cíclica consistindo em 3 ciclos em uma janela de 0,6 a $-0,6 \text{ V}$ a $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. A funcionalização foi confirmada pela presença de um processo de redução irreversível em torno de $-0,3 \text{ V}$, que é atribuído à quebra do íon diazônio ao seu derivado radicalar.^{37,38,39}

Figura 6 – Esquema de um experimento eletroquímico utilizando-se grafeno como eletrodo de trabalho (WE), Ag/AgCl_{sat} como eletrodo de referência (RE) e um fio de platina como contra-eletrodo (CE).

Fonte: Autoria própria

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A caracterização espectroscópica dos eletrodos modificados covalentemente com ácido benzoico e a obtenção dos padrões vibracionais do agente modificador foram realizadas por espectroscopia na região do infravermelho utilizando o modo ATR. Esse método foi utilizado para analisar a folha de grafeno funcionalizada eletroquimicamente, visto que este é o modo mais indicado para análises de superfícies que demandam maior razão sinal/ruído pois utiliza absorções da onda evanescente proveniente da radiação refletida internamente no instrumento. Os espectros resultaram de uma média de 256 acumulações com resolução espectral de 8 cm^{-1} .

4.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE NOS ELETRODOS DE GRAFENO

Para estudar os padrões de distribuição de cargas no grafeno e o efeito da funcionalização na transferência de carga no grafeno, foi utilizada uma estratégia que busca visualizar como ocorre a transferência de elétrons entre o grafeno e uma solução iônica para a deposição metálica sobre o eletrodo. Neste procedimento, utilizou-se uma solução de sulfato de cobre ($0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e, por cronopotenciometria, controlou-se a corrente aplicada sobre o eletrodo de grafeno, em que se usou $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Utilizou-se um eletrodo cuja folha de grafeno era pristina e o mesmo eletrodo após a funcionalização a fim de se comparar o padrão da distribuição do metal ao longo da folha após a criação dos defeitos pela funcionalização. Uma área do eletrodo foi isolada por litografia com resina de nitrocelulose a fim de obter o controle da região funcionalizada. Os eletrodos foram analisados antes e depois da deposição de cobre por microscopia ótica, sendo as imagens resultantes de um mosaico composto por várias micrografias devido ao tamanho das folhas de grafeno utilizadas nos eletrodos.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O ancoramento de moléculas em superfícies pode interferir tanto favorecendo quanto dificultando os processos de transferência de carga na interface com um eletrólito. Para avaliar como o ancoramento covalente interfere nas propriedades eletroquímicas do grafeno, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para isso, utilizou-se uma

solução contendo uma mistura equimolar de $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio e hexacianoferrato (II) de potássio com cloreto de potássio $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Realizou-se a varredura de frequências no intervalo de 10^5 a 1 Hz com pulsos de 5 mV em potencial de circuito aberto (0,25 V vs Ag/AgCl_{sat}). Os circuitos equivalentes para cada eletrodo foram simulados com o software NOVA.

4.7 MICROSCOPIA ÓTICA DE CAMPO PRÓXIMO (s-SNOM)

Essa técnica se baseia na varredura da superfície da amostra com uma agulha de microscopia de força atômica (AFM, do inglês: *Atomic Force Microscopy*) onde na ponta da agulha há a focalização de um feixe de radiação infravermelho que por fim é direcionado a um detector desse tipo de radiação (Figura 7), obtendo-se uma resolução espacial de 25 nm.

Figura 7 – Esquema ilustrativo da configuração instrumental para análise por microscopia ótica de campo próximo (s-SNOM).

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Huth et al., 2012⁴⁰ com permissão da American Chemical Society.

Essas medidas foram realizadas com um microscópio s-SNOM comercial descrito na Tabela 2 locado nas instalações da linha IR1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas-SP. Foi utilizada a luz

síncrotron como fonte de radiação infravermelho. Esse tipo de fonte fornece radiação de banda-larga que abrange frequências desde terahertz (THz) ao infravermelho próximo. A configuração instrumental utilizada consiste de um feixe de radiação síncrotron que passa por um interferômetro simétrico com *beamsplitter* (BS) de seleneto de zinco (ZnSe) que é colimado a focalizar na ponta de um cantilever em forma de seta composto por uma liga de platina e paládio (Pt/Pd) trabalhando-se a uma frequência próxima a 300 kHz. O feixe então é absorvido e retroespalhado pela superfície da amostra que subsequentemente é direcionado a um detector monoelementar de mercúrio-cádmio-telúrio (MCT).⁴¹

A varredura topográfica foi realizada a uma velocidade de varredura de $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A aquisição das imagens de AFM é realizada simultaneamente às imagens óticas que são um resultado da intensidade de luz absorvida pela amostra em toda a faixa espectral sensível do detector MCT, que se estende de $700\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$. As imagens foram tratadas no programa Gwyddion para o ajuste de falsas inclinações e contrastes entre as heteroestruturas estudadas. Os perfis óticos das amostras analisadas são relativos à variação da resposta espectroscópica da amostra em relação ao sinal obtido na superfície exposta de SiO_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DO GRAFENO

Para funcionalizar o eletrodo de grafeno, realizou-se uma varredura cíclica de potencial em sentido negativo de 0,6 a $-0,6$ V na presença de íons diazônio, neste caso: diazônio de ácido benzoico. Em uma etapa inicial para se avaliar a viabilidade da funcionalização covalente do grafeno, utilizou-se um eletrodo de fibras flexíveis de carbono (FFC) pois, embora esta apresente uma estrutura diferente do grafeno, principalmente por se tratar de um material *bulk*, sua superfície é em sua maioria composta por carbono grafite e se assemelha com a superfície do grafeno (Figura 8).⁴²

Figura 8 – Estrutura das superfícies gráficas: (a) grafeno e (b) fibra flexível de carbono. (c) Esquema da reação de funcionalização eletroquímica covalente de superfícies gráficas com ácido benzoico.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Pereira et al., 2016⁴² com permissão da Elsevier.

A varredura voltamétrica destes eletrodos de FFC em íons diazônio apresenta um processo de redução irreversível com potencial de pico catódico em $-0,28$ V e potencial de *onset* em $0,30$ V

(Figura 9). Fazendo-se o mesmo procedimento com as FFC na ausência do diazônio, um voltamograma diferente é obtido. Não mais é observado o processo de redução centrado em -0,30 V e apenas uma onda com potencial de *onset* próximo a -0,20 V que pode ser atribuída à redução de prótons e de oxigênio característico de eletrodos de carbono em experimentos realizados em atmosfera aberta e em meio ácido.^{43,44} Portanto, o processo de redução em -0,28 V na presença do íon diazônio e a ausência quando apenas em meio ácido confirma a eletrorredução deste composto.

Figura 9 – Fibras de carbono utilizadas em varredura voltamétrica na (a) presença dos íons diazônio e (b) apenas em eletrólito de ácido sulfúrico. (c) Comparação dos voltamogramas na presença e ausência do íon diazônio. Eletrólito: H_2SO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, velocidade de varredura $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 5^\circ \text{C}$.

Utilizando-se a mesma estratégia para funcionalizar o grafeno ancorando-se unidades de ácido benzoico, observa-se também um processo irreversível de redução em -0,28 V (Figura 10a), o qual é referente à redução do íon diazônio a seu derivado radicalar, que posteriormente ataca a superfície grafítica como descreve o mecanismo na Figura 8c. Observa-se, no entanto, que este processo ocorre apenas durante o primeiro ciclo voltamétrico, apontando para uma possível saturação dos sítios de funcionalização da superfície do eletrodo ainda no primeiro ciclo de varredura de potencial. Esse evento também ocorre na superfície das FFC (Figura 8a), o que mostra a alta reatividade dos radicais de ácido benzoico que prontamente atacam as ligações duplas das superfícies grafíticas.

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos de eletrodo de (a) grafeno e (b) ouro em meio contendo íon diazônio de ácido benzoico. Em destaque nos gráficos, têm-se os processos de redução quando removidas as contribuições de correntes capacitivas e ajustada a linha de base. Eletrólito: H_2SO_4 1×10^{-2} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, velocidade de varredura $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 5^\circ \text{C}$.

Para comparação e posterior análise utilizando espectroscopia FTIR, realizou-se o mesmo procedimento em um eletrodo de ouro, uma vez que esta metodologia também pode ser aplicada para funcionalizar covalentemente superfícies de ouro com monocamadas orgânicas.^{45,46} De maneira semelhante, observa-se um processo de redução irreversível com pico de corrente negativa em -0,09 V apenas no primeiro ciclo de varredura voltamétrica. Os ciclos subsequentes, assim como nos eletrodos de grafeno e FFC, não mais apresentam processos faradaicos (Figura 10b).

A carga envolvida nesse processo é proporcional à área do pico de redução nos voltamogramas (Equação 1) e é convertida a valores de espécies eletroativas utilizando a Equação

2, podendo-se quantificar o recobrimento obtido na superfície dos eletrodos após os procedimentos de funcionalização:⁴⁷

$$Q = \int \frac{i}{v} \cdot dE \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{Q}{n \cdot F \cdot A} \quad (2)$$

em que Q representa a carga utilizada no processo (C); i a corrente elétrica (A); E o potencial elétrico (V); v a velocidade de varredura voltamétrica ($V \cdot s^{-1}$); Γ a quantidade de unidades reagentes por unidade de área ou excesso superficial (cm^{-2}); n o número de elétrons transferidos no processo redox; F a constante de Faraday ($96.485 C \cdot mol^{-1}$); e A a área do eletrodo (cm^2). Observa-se que esta reação gera uma quantidade diferente de unidades radicalares na interface destes dois eletrodos. Enquanto que na superfície do eletrodo de grafeno são reduzidos e ancorados $8 \times 10^{-11} mol \cdot cm^{-2}$ de ácido benzoico, obtém-se um recobrimento de $8 \times 10^{-10} mol \cdot cm^{-2}$ na superfície do eletrodo de ouro, remetendo-se à formação de sub-monocamadas na superfície do grafeno. Também é relatado por medidas de microgravimetria em cristal de quartzo que outros tipos de funcionalização de superfícies de ouro policristalinas com íons iodeto geram o mesmo grau de recobrimento na ordem $10^{-10} mol \cdot cm^{-2}$,⁴⁸ tornando essa abordagem algébrica adequada para a quantificação do recobrimento desta funcionalização. Essa diferença do recobrimento nestas duas superfícies está provavelmente ligada à estrutura física dos eletrodos. No caso do grafeno, tem-se a quebra de ligações π conjugadas e reorganização dos orbitais a hibridizações sp^3 , o que torna a vizinhança dessa funcionalização eletricamente isolada. No caso do ouro, a estrutura cristalina e eletrônica do metal em multicamadas permite que a condução elétrica seja mantida mesmo que haja a formação de uma ligação entre o átomo do metal na camada da superfície e o átomo de carbono do anel aromático.⁴⁹ Assim, um maior número de sítios capazes de transferir carga no ouro propicia a formação de uma camada de funcionalização mais densa ($unidades \cdot cm^{-2}$).

Tabela 3 – Recobrimento das superfícies após funcionalização eletroquímica com ácido benzoico

Eletrodo	Ouro	Grafeno
Recobrimento (mol·cm ⁻²)	8×10^{-10}	8×10^{-11}

Para avaliar a efetividade do processo de funcionalização covalente, utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a qual permite a visualização de modos vibracionais de grupos funcionais característicos à molécula alvo. Ao se utilizar o modo de ATR, modos vibracionais referentes à molécula de ácido benzoico como as vibrações de estiramento C=O ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) e C=C ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)^{50,51} são identificados em ambos os eletrodos de grafeno e ouro eletroquimicamente funcionalizados (Figura 11a,b), diferentemente do grafeno pristino cujas vibrações são inativas no espectro de infravermelho (Figura 11c). No caso da superfície de ouro, observa-se também a presença de uma forte absorção centrada em 1660 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O em espécies iônicas na forma de carboxilato.

Figura 11 – Espectros de FTIR dos eletrodos de (a) ouro funcionalizado, (b) grafeno funcionalizado, (c) grafeno pristino e (d) filme de PMMA obtidos pelo modo ATR.

Tem-se que os sinais presentes no espectro do grafeno não advêm de contaminação de resíduos do PMMA utilizado na transferência já que no espectro de um filme deste polímero não é observado o modo vibracional de estiramento C=C do ácido benzoico, apenas o intenso modo de estiramento da carbonila deste polímero em 1724 cm^{-1} (Figura 11d).

5.2 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS COM GRAFENO MODIFICADO

O cobre foi usado nestes experimentos devido à sua conhecida estabilidade e mecanismo redox⁵² e também por apresentar contraste nas imagens óticas para os experimentos de microscopia ótica. Em um eletrodo de grafeno contendo uma folha recém transferida e sem ter sido submetida a nenhum processo de funcionalização, aplicou-se $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Observa-se que a maior parte da superfície do eletrodo foi recoberta pelo metal em apenas 60 s, muito embora algumas regiões permaneçam com pouco recobrimento do metal. Aplicando-se esta corrente redutora por mais tempo, obtinha-se o total recobrimento da folha de grafeno. Observa-se, no entanto, que as partes mais próximas do contato elétrico são aquelas onde se tem maior grau de deposição (Figura 12). Zuccaro e colaboradores⁵³ observaram que se aplicando um campo elétrico externo, por eletroquímica bipolar, no plano paralelo ao da folha de grafeno, os elétrons na folha de grafeno tendem a migrar para um dos extremos da superfície. No presente caso, o sentido do campo elétrico é aplicado no plano perpendicular ao da folha de grafeno e também se evidencia um deslocamento das cargas ao longo do eletrodo devido às cargas serem inseridas por apenas uma das extremidades. Logo, esse padrão de deposição deve-se à competição entre dois processos: 1) transferência de carga no eletrodo pelo plano da superfície da fonte de cargas (contato elétrico) em direção à região menos carregada (extremo oposto do eletrodo); e 2) a transferência de elétrons para fora do plano do eletrodo em direção à interface com o eletrólito com contribuições da dupla camada elétrica formada.

Figura 12 – Micrografia do eletrodo de grafeno (a) recém transferido para o substrato de Si/SiO₂, (b) após eletrodeposição de cobre aplicando 10 mA·cm⁻² por 60 s.

A fim de se investigar a influência da formação da camada de ácido benzoico no grafeno sobre a distribuição de cargas, também foi realizada a eletrodeposição de cobre em um eletrodo de grafeno funcionalizado covalentemente com ácido benzoico. Neste estudo, utilizou-se uma estratégia para o controle da região submetida à funcionalização covalente isolando-se uma área da folha por litografia com resina de nitrocelulose (Figura 13a,b). Visto que a região onde previamente havia a resina permaneceu isolada e não foi afetada pela funcionalização, utilizou-se esta estratégia de controle espacial para investigar se as cargas em uma folha de grafeno se localizam preferencialmente em regiões defeituosas ou pristinas. Nesta etapa, aplicou-se também 10 mA·cm⁻² sobre o eletrodo. A eletrorredução de cobre em eletrodo funcionalizado gera padrões de deposição no contorno como o eletrodo é isolado (Figura 13c,d). Esses padrões foram reprodutivos e notados em outras três amostras. Dessa forma, tem-se que a transferência de cargas prevalece em regiões pristinas ao invés de regiões funcionalizadas na estrutura grafítica.

Figura 13 – (a) Ilustração da demarcação litográfica da área exposta à funcionalização e (b) após funcionalização e troca da litografia para expor também uma área pristina à deposição de cobre. Micrografia de um eletrodo de grafeno (c) recém transferido para o substrato de Si/SiO₂ e (d) após a deposição de cobre por 10 s depois da funcionalização e remoção da resina isolante.

Como evidenciado por Banks e colaboradores,³⁰ defeitos na estrutura gráfitica impulsionam a reatividade do eletrodo pelo aumento da transferência heterogênea de elétrons. No entanto, em eletrodos de grafeno tem-se uma estrutura contínua formada por apenas uma camada de átomos de carbono hibridizados em sp^2 , a qual funciona tanto como sítio de transferência de elétrons como meio de condução da carga para esses sítios. Quando funcionalizado covalentemente, além da passivação da superfície pela adição de uma camada não condutora sobre o grafeno que impede estericamente reações locais,⁵⁴ as regiões afetadas pela funcionalização não mais possuem a continuidade dos elétrons π ressonantes, o que dificulta a transferência de carga nas regiões onde há funcionalização.

Essa mudança do perfil de transferência de elétrons com um eletrólito também pode ser evidenciada nos espectros de impedância eletroquímica destes eletrodos (Figura 14). De acordo com os circuitos elétricos equivalentes, o eletrodo pristino apresenta uma resistência de transferência de carga (R_{TC}) de 11 Ω enquanto o eletrodo modificado com ácido benzoico apresenta uma R_{TC} um pouco mais alta de 26 Ω . Muito embora esse aumento seja superior a 100% do valor encontrado para o eletrodo pristino, a camada de ácido benzoico criada na superfície do eletrodo

de grafeno não passiva o eletrodo de forma significativa, apresentando um valor de R_{TC} na mesma ordem de grandeza.

Figura 14 – Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de grafeno pristino e funcionalizado com ácido benzoico no processo de transferência de carga em solução equimolar ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. As linhas contínuas representam os espectros dos circuitos equivalentes simulados para cada eletrodo. Eletrólito suporte: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

O valor de R_{TC} é inversamente proporcional ao da constante de transferência heterogênea de elétrons (k_{HET}) da superfície.⁵⁵ Logo, esse aumento na R_{TC} da superfície do grafeno após o ancoramento do ácido benzoico faz com que a transferência de elétrons seja mais dificultada, possivelmente favorecendo a deposição de cobre nas regiões pristinas do eletrodo de grafeno (Figura 13c).

5.3 DISTRIBUIÇÃO DA FUNCIONALIZAÇÃO NO GRAFENO

Para o mapeamento químico, utilizou-se também o modo de ATR no microscópio equipado com um detector FPA. Esse detector é capaz de fazer a detecção simultânea de espectros referentes a 4096 regiões isoladas e, assim, fornecer uma imagem microscópica em função da intensidade dos modos vibracionais da espécie de interesse. A amostra de grafeno foi analisada em uma região onde se tinha uma porção funcionalizada e uma porção pristina. Esta análise foi realizada com o mesmo eletrodo da Figura 9c, um eletrodo funcionalizado com ácido benzoico sobre o qual havia cobre depositado (Figura 15a).

Figura 15 – Análise Micro-FTIR de grafeno modificado. (a) Imagem ótica da fronteira entre a região (i) funcionalizada e (ii) não funcionalizada com a notável diferença de cobre depositado; (b) distribuição do $\nu\text{C-H}$, (c) espectro FTIR obtido da folha de grafeno funcionalizada com ácido benzoico (●) sem e (●) com amplificação de sinal por SEIRA.

Em pontos específicos da região analisada são notados espectros com sinais atribuídos a vibrações do ácido benzoico, tais como os $\nu_{\text{C-H}}$ em 2958, 2927 e 2853 cm^{-1} (Figura 15c).⁵⁶ Atribui-se a forma intensificada desses sinais na ordem de 8 vezes à presença das nanopartículas metálicas depositadas na folha, pois devido à interação do vetor campo elétrico do estiramento da molécula com a superfície metálica tem-se a amplificação da absorção de radiação infravermelho (Figura 16), fenômeno conhecido com SEIRA (do inglês: *Surface Enhanced Infrared Absorption*).^{36,57} Através da distribuição destes sinais ao longo da região analisada (Figura 10d), evidencia-se que a região mais densamente coberta por cobre eletrodepositado não apresenta os referidos modos vibracionais. Na região onde há menos cobre eletrodepositado, confirma-se a presença de ácido benzoico, no entanto, sem uma distribuição uniforme da funcionalização, em que se observa a concentração dessas moléculas em regiões específicas do eletrodo. Indiretamente, isso evidencia uma disformidade na distribuição de elétrons na folha de grafeno quando um sobrepotencial é aplicado no eletrodo, visto que, através do mecanismo apresentado na Figura 8c, a formação do radical e o subsequente ataque à superfície de carbono depende da transferência de elétrons do eletrodo ao íon diazônio presente na interface do eletrodo.

Figura 16 – Fenômeno de amplificação por ressonância do campo elétrico da ligação com o campo elétrico dos plásmons da superfície metálica.

Fonte: Autoria própria

5.4 EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES TOPOGRÁFICAS E ÓTICAS DO GRAFENO

A topografia do eletrodo de grafeno em uma região de fronteira com o substrato de SiO_2 , sobre o qual ele se encontra suportado, mostra que a folha de grafeno apresenta uma altura média

de 1,3 nm (Figura 17a,c), condizente com folhas pristinas de grafeno-CVD.^{58,59} A varredura s-SNOM coletada simultaneamente à varredura topográfica apresenta o contraste da resposta ótica de infravermelho de banda-larga da região de fronteira entre a heteroestrutura grafeno/SiO₂ e apenas a superfície exposta de SiO₂, em que a heteroestrutura contendo grafeno aparenta ter uma resposta ótica muito maior que o SiO₂ (Figura 17b).

Figura 17 – Análise s-SNOM da folha de grafeno pristino. (a) Imagem de AFM da folha de grafeno em uma fronteira com a superfície de SiO₂. (b) Imagem de infravermelho de banda-larga coletada simultaneamente à varredura de AFM. (c) Perfis topográfico e ótico da mesma região (linha contínua em ambas imagens) da região de fronteira da folha de grafeno com o substrato de SiO₂.

Quantitativamente, a Figura 16b apresenta uma distribuição espacial do valor absoluto da amplitude da interação da luz com o material analisado demodulado à segunda harmônica da frequência de trabalho do cantilever do microscópio ($s_2^{\text{superfície}}$), tomando-se uma superfície de ouro como referência (s_2^{Au}):

$$s(\omega) = \frac{s_2^{\text{superfície}}(\omega)}{s_2^{\text{Au}}(\omega)} \quad (3)$$

O aumento relativo da resposta ótica da heteroestrutura é calculado em relação ao sinal obtido para o substrato de SiO₂ exposto diretamente à radiação ($s_2^{\text{SiO}_2}$):

$$s(\omega) = \frac{s_2^{\text{superfície}}(\omega)}{s_2^{\text{SiO}_2}(\omega)} \quad (4)$$

A heteroestrutura grafeno/SiO₂ apresenta um aumento de 30% em relação ao substrato de SiO₂ (Figura 17c). Essa elevação da resposta ótica nesse tipo de heteroestrutura é bem conhecida na literatura e foi primeiramente observada por Basov e colaboradores⁵⁹ que atribuíram esse fenômeno como um efeito do acoplamento dos plásmons de Dirac do grafeno aos fônons da estrutura do SiO₂, fazendo com que mais fótons sejam absorvidos do que na superfície de SiO₂ isolada. O aumento de sinal ótico utilizando-se grafeno também se estende a outras heteroestruturas, já sendo relatado também para grafeno/h-BN,⁶⁰ grafeno/PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃⁶¹ e grafeno/PMMA.⁶²

Após a funcionalização covalente do eletrodo de grafeno com o ancoramento de unidades de ácido benzoico, observa-se um aumento de aproximadamente 4 nm no seio basal da folha de grafeno. Na borda da folha, esse aumento é mais acentuado e chega a ser 10 nm mais alta que a folha de grafeno pristina (Figura 18a,c), caracterizando o conhecido “efeito de borda” de superfícies. Nesse caso, a funcionalização se concentra nessa região e se estende por 180 nm ao longo do seio basal da folha do grafeno, sendo possível assim estimar o quanto da folha de grafeno é afetado pelo efeito de borda.

Figura 18 – Análise s-SNOM da folha de grafeno funcionalizada com ácido benzoico. (a) Imagem de AFM da folha de grafeno funcionalizada em uma fronteira com a superfície de SiO₂. (b) Imagem de infravermelho de banda-larga coletada simultaneamente à varredura de AFM. (c) Perfis topográfico e ótico da mesma região (linha contínua em ambas imagens) da região de fronteira com o substrato de SiO₂ da folha de grafeno funcionalizada.

Há muito tempo tem-se a discussão sobre a existência do chamado “efeito de borda”. McCreery desde os anos 80 propunha que a reatividade em superfícies de grafite é decorrente dos defeitos na estrutura do carbono.²⁶ Esta ideia tem sido questionada quando aplicado a grafeno por recentes estudos de Unwin e colaboradores, que por estudos conduzidos com a técnica de microscopia de varredura eletroquímica (SECCM, do inglês: *scanning electrochemical cell microscopy*) apontaram para uma indiferença na resposta de corrente elétrica referente a reações redox ocorridas nas bordas de uma folha de grafeno.⁶³ No entanto, como observado neste caso de funcionalização eletroquimicamente induzida de folhas de grafeno, observa-se uma preferência para a transferência de elétrons nas regiões de borda no grafeno.

A resposta ótica relativa à heteroestrutura também muda consideravelmente após o ancoramento de ácido benzoico no grafeno. Embora na região basal da folha ainda se observe um ganho na resposta ótica, esse ganho diminui para apenas 9% em relação ao SiO₂. Esse decréscimo do acoplamento dos plásmons do grafeno com os fônons do SiO₂ é compreendido pelo conceito da funcionalização utilizada. Uma vez que o ataque radical de ácido benzoico na folha quebra uma ligação dupla, a estrutura do grafeno não mais possui uma continuidade de orbitais π o que possivelmente afeta a distribuição das partículas e também o acoplamento plásmon/fônon que fornece o aumento da absorção ótica na região do infravermelho (Figura 19).

Um fenômeno diferente acontece na região de borda da folha de grafeno. O aumento de absorção ótica que existe na folha de grafeno pristina não mais é observado e, pelo contrário, observa-se um decréscimo desse sinal relativo ao substrato de SiO₂ em 11%. Esse fenômeno deve-se a três fatores inerentes ao ancoramento da funcionalização. Em primeiro, de forma semelhante ao que acontece no seio basal da folha de grafeno, a funcionalização interfere na organização dos orbitais π e dificulta o acoplamento plásmon/fônon. Em segundo, as espécies ancoradas na folha de grafeno sendo matéria orgânica naturalmente refletem menos radiação que o substrato de SiO₂.⁶⁴ E terceiro, devido à funcionalização ocorrer com maior intensidade na região de borda da folha, mais matéria se acumula nesta região e uma espécie de barreira ótica é formada nesta região, em que mais dificilmente o feixe de radiação infravermelho atravessa a folha de grafeno funcionalizado para atingir a camada de SiO₂ que está abaixo.

Figura 19 – Esquema ilustrativo da heteroestrutura (a) grafeno/SiO₂ e (b) grafeno funcionalizado/SiO₂ com as partículas que quando interagem de forma construtiva fornecem o aumento da interação com a radiação infravermelho. Quando há a destruição da estrutura contínua dos elétrons ressonantes na estrutura do grafeno, tem-se a perda do acoplamento e apenas as partes que permanecem intactas que continuam com um acoplamento fônon/plásmon efetivo.

Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÃO

A metodologia utilizada para funcionalização covalente de grafeno mostrou-se adequada, uma vez que as vibrações características do agente modificador ácido benzoico (ex.: $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}-\text{H}$) foram identificadas nos espectros de FTIR dos eletrodos de grafeno modificados. A análise dos padrões de eletrodeposição de cobre sobre folhas de grafeno mostra que o transporte de carga na folha é intrinsecamente dependente do tamanho do eletrodo. Adicionalmente, evidenciou-se que a imobilização de uma camada orgânica, neste caso de ácido benzoico covalentemente ligado, reduz a reatividade eletroquímica do grafeno. Uma vez que esses defeitos quebram a continuidade dos elétrons π ressonantes, há o prejuízo no caráter condutor desse material além da formação de um revestimento orgânico que aumenta a resistência à transferência heterogênea de elétrons, tornando preferencial a transferência eletrônica em regiões pristinas da folha de grafeno.

Identificadas tais vibrações, observou-se por micro-FTIR com o auxílio da intensificação de sinal (efeito SEIRA) com a presença de nanopartículas metálicas que os sinais atribuídos ao ácido benzoico não se distribuem uniformemente ao longo da folha de grafeno, existindo pontos específicos onde essas moléculas se concentram. Por s-SNOM, foi verificado que de fato a funcionalização não ocorre uniformemente na folha de grafeno e, sendo esta funcionalização dependente da aplicação de cargas no eletrodo, há uma prevalência para a concentração das cargas nas bordas da folha em condição de sobrepotencial. A estratégia seguida utilizando-se a técnica de micro-FTIR foi bem sucedida, mostrando-se capaz de detectar vibrações de grupos funcionais de agentes funcionalizantes, tornando-se uma potencial técnica para o estudo de outras moléculas ancoradas em grafeno como mediadores redox e proteínas.

**Capítulo II – Microespectroscopia FTIR multiplex acoplada a
eletroquímica para o estudo de heteroestruturas redox com
resolução espacial**

1 INTRODUÇÃO

Transições eletrônicas, excitação de elétrons e vibrações moleculares são fenômenos moleculares importantes para o entendimento do comportamento dos compostos químicos em um determinado ambiente. Esses fenômenos são corriqueiramente estudados por espectroscopia, cujo intuito é a interação de fótons com as moléculas para o fornecimento de energia para a ativação do fenômeno em estudo. Em particular, a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) fornece informações em detalhe de como a molécula se comporta, principalmente quanto à quebra das ligações inicialmente existentes e a formação de novas ligações. Também, esta técnica pode fornecer informação de como as moléculas se organizam quando orientadas em uma superfície, dependendo do ângulo na qual a luz interage mais eficientemente com a vibração analisada.⁶⁵

A técnica de espectroscopia no infravermelho vem sendo vastamente aplicada principalmente pelo desenvolvimento de instrumentação que permite a análise de estruturas cada vez menores.^{66,67} Com o auxílio de lentes de microscópios para a focalização do feixe de radiação na amostra, atualmente atinge-se uma resolução espacial na ordem de micrômetros,³⁵ o que vem sendo útil para o estudo de microestruturas que eram dificilmente analisadas com os instrumentos padrões cujo calibre mínimo alcançado geralmente encontra-se na ordem de milímetros de diâmetro.

Técnicas espectroscópicas acopladas com eletroquímica,⁶⁸ por sua vez, tem sido uma importante ferramenta para o estudo de fenômenos moleculares na interface de eletrodos, esteja a molécula em solução ou adsorvida na superfície do eletrodo uma vez que se possibilita um controle energético do sistema pela aplicação de potencial elétrico à superfície estudada. O acoplamento de micro-FTIR à eletroquímica já foi relatado⁶⁹ e demonstra-se em alguns poucos exemplos o estudo de micropartículas a alteração composicional das mesmas.^{69,70,71,72} Estes estudos, no entanto, são conduzidos com análises de pontos únicos, em que em uma única região da amostra é analisada sem resolução espacial.

Neste segundo capítulo dessa dissertação, apresenta-se uma nova configuração instrumental que acopla a microespectroscopia FTIR multiplex a medidas eletroquímicas por meio da otimização de um porta amostra para FTIR por reflexão que atua como uma célula eletroquímica, onde se tem uma minimização dos interferentes do sistema, principalmente da água que tem um papel primordial na composição do eletrólito. Por meio da análise de uma superfície

composta pelo composto de coordenação azul da Prússia, analisou-se o comportamento das vibrações simultaneamente de diversos pontos de uma parte de composição heterogênea do eletrodo verificando-se a atividade das vibrações do ligante cianeto frente à mudança do potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho com resolução espacial, analisando em qual região havia atividade eletroquímica no eletrodo.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 ESPECTROSCOPIAS ACOPLADAS À ELETROQUÍMICA

O acoplamento de instrumentações analíticas em química é um interessante conceito que permite a obtenção de múltiplas informações por análises simultâneas. O exemplo mais comum de acoplamento instrumental é feito com técnicas cromatográficas que separa os constituintes de uma amostra complexa e cada fração é analisada individualmente por técnicas espectrométricas, como por exemplo a cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massas (GC-MS, do inglês: *gas chromatography-mass spectrometry*) e a cromatografia líquida acoplada a ressonância magnética nuclear (LC-NMR, do inglês: *liquid chromatography-nuclear magnetic resonance*). Com técnicas eletroquímicas, o acoplamento permite a modulação energética do sistema interfacial de um eletrodo e tanto os produtos gerados quanto a modificação na estrutura do eletrodo podem ser analisados por espectroscopia simultaneamente, seja ela na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), no infravermelho (FTIR, do inglês: *Fourier transform infrared*) ou na espectrometria de massas (DEMS, do inglês: *differential electrochemical mass spectrometry*).

Por exemplo, com a utilização de espectrometria de massas acoplada à eletroquímica (Figura 20), nosso grupo relatou o mecanismo que governa a sequência reacional de oxidação do etanol a acetaldeído catalisada pela enzima álcool desidrogenase (ADH). A espectrometria de massa foi capaz de detectar o acetaldeído que é o produto desta oxidação enquanto que a cinética da oxidação do cofator NADH foi paralelamente quantificada eletroquimicamente pela intensidade da corrente faradaica.⁷³

A espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta bem útil no estudo do comportamento de moléculas sob diferentes condições, uma vez que a energia necessária para vibrar ligações moleculares e intermoleculares pode ser alcançada com fótons desta região do espectro eletromagnético.⁷⁴ Mudanças estruturais importantes podem ser analisadas pelo espectro de infravermelho, como a forma como moléculas interagem com superfícies⁷⁵ e como proteínas se estruturam tridimensionalmente no que diz respeito à organização das cadeias de aminoácidos.⁷⁶

Figura 20 – Configuração experimental do acoplamento de uma célula eletroquímica em um espectrômetro de massas para análise por DEMS.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Souza, 2017⁷³ com permissão da Royal Society of Chemistry.

Com a possibilidade de se analisar também a formação e a quebra de ligações e mudança na conformação das ligações de uma molécula, o acoplamento a técnicas eletroquímicas proporciona o controle do sistema adequado no fornecimento de energia para o processamento das reações na interface de um eletrodo. Essa abordagem é bastante interessante para casos de estudos de mecanismos reacionais em eletrocatalise. Como exemplo, a eletrooxidação de metanol em eletrodos de platina vem sendo investigada, onde por aplicação sequencial de potencial elétrico tem-se o monitoramento do espectro do metanol, observando-se a oxidação parcial a monóxido de carbono (CO) e por fim a oxidação a dióxido de carbono (CO₂) (Figura 21).

Figura 21 – Oxidação de CO observada por espectroeletroquímica FTIR. (a) Espectros mostrando o consumo do CO e formação de CO₂. (b) Perfil de evolução das bandas como função do potencial aplicado.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Lin, Iwasita e Vielstich, 1999⁶⁸ com permissão da American Chemical Society.

2.2 MICROESPECTROSCOPIA EM SISTEMAS CONTROLADOS POR ELETROQUÍMICA

Avanços no preparo de amostra e dos próprios porta-amostras tem permitido a análise de superfícies eletródicas por microscopia FTIR. Um exemplo bem recente é o estudo de cristais individuais de uma espécie de enzima hidrogenase, cujo centro metálico é uma estrutura que contém ligantes CO e CN coordenados a átomos de ferro e níquel.⁷⁰ Neste estudo, os autores demonstram o estudo da conformação da enzima em diferentes estados de oxidação (Figura 22).

Figura 22 – Microespectroeletróquímica FTIR de cristais de NiFe hidrogenase. (a) Imagem microscópica do cristal da enzima em forma de bastão. Em destaque, a área sobre a qual coletou-se espectros de FTIR. (b) Espectro de FTIR do cristal (i) com o espectro de referência em -359 mV e (ii) com o espectro de referência em +241 mV.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Ash et al., 2017⁷⁰ com permissão da Royal Society of Chemistry.

Em configurações semelhantes, a espectroeletróquímica micro-FTIR já foi empregada no estudo dos produtos da descarga de baterias com eletrodos de estanho⁷² e grafite,⁷¹ evidenciando o efeito da solvatação dos íons lítio nas bandas do eletrólito e seu quelante. Em outro exemplo, Zhou

e colaboradores⁶⁹ estudaram o mecanismo de envenenamento de microeletrodos de platina devido à adsorção do intermediário CO da eletrooxidação de metanol a CO₂ na superfície do eletrodo, em que é evidenciado que a distribuição do CO na superfície do eletrodo não é uniforme, sendo mais provável a existência de ilhas de concentração da espécie adsorvida.

Muito embora estes estudos tenham utilizado configurações instrumentais desenvolvidas para análises *in-situ* de micro-FTIR, estas medidas foram desempenhadas em sistemas limitados à aquisição de pontos individuais em cada análise. Portanto, neste trabalho, é apresentada uma nova configuração multiplex que permite a obtenção simultânea de 4096 pontos por medida sob controle do estado de oxidação da superfície, como será apresentado nos resultados.

2.3 O COMPOSTO AZUL DA PRÚSSIA

O azul da Prússia (AP) é um complexo de coordenação binucleado cujos centros metálicos de ferro com números de oxidação 2+ e 3+ encontram-se coordenados a ligantes cianeto que fazem ponte entre os dois centros metálicos (Figura 23).⁷⁷ As pontes de cianeto permitem uma comunicação eletrônica entre os centros metálicos (MMCT – do inglês: *metal-metal charge transfer*) cuja energia coincide com fótons da região visível do espectro eletromagnético, conferindo uma coloração azulada intensa que conferiu por muitos anos sua principal aplicação em tintas e corantes.^{78,79}

Figura 23 – Estrutura cristalina do AP. Esferas coloridas representam os átomos de: (●) Fe³⁺, (●) Fe²⁺, (●) C, (●) N.

Fonte: Autoria própria

As propriedades eletrônicas e vibracionais desse composto podem ser moduladas de acordo com o estado de oxidação dos centros metálicos de ferro, em que se tem as estruturas $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^-$ e $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$, conhecidos como branco da Prússia (BP), azul da Prússia (AP) e verde de Berlim (VB), respectivamente.⁷⁷ Estes processos de interconversão entre os estados de oxidação são bem conhecidos e por voltametria cíclica é possível se observar dois processos redox bem definidos e independentes: $\text{BP} \rightleftharpoons \text{AP}$, $\text{AP} \rightleftharpoons \text{VB}$ (Figura 24a). Dependendo do estado de oxidação dos átomos de ferro, tanto o processo de transferência de carga é alterado quanto as vibrações do ligante cianeto se ajustam a esse processo, modificando seus sinais de estiramento nos espectros de FTIR e também as transições eletrônicas e a coloração do filme de AP (Figura 24b).⁸⁰

Figura 24 – (a) Voltamograma cíclico típico do AP em eletrólito de KCl. (b) Espectros eletrônicos na região do visível aplicando-se diferentes potenciais no filme de AP: (i) -0,3; (ii) +0,5; e (iii) +1,4 V.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Itaya, Akahoshi e Toshima⁸⁰ com permissão da Electrochemical Society.

3 OBJETIVOS

Em face à vasta utilidade das análises de microespectroscopia por imageamento na região do infravermelho, busca-se o desenvolvimento de uma nova configuração instrumental que permita o estudo do espectro de infravermelho de heteroestruturas em superfícies com o controle energético do sistema atingido através de modulação eletroquímica de forma que as mudanças da composição de diversas regiões de uma amostra heterogênea sejam monitoradas simultaneamente.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as vidrarias e substratos foram previamente limpos de modo a evitar alguma contaminação nos experimentos. As soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade 18,2 M Ω ·cm. Os experimentos foram realizados com os reagentes listados na Tabela 3 e os equipamentos listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes e materiais utilizados nos experimentos

Reagente	Procedência
Hexacianoferrato (III) de potássio	Sigma-Aldrich [®]
Ácido clorídrico	Fluka [®]
Janela de fluoreto de cálcio	Thorlabs [®]
Cloreto de potássio	Synth [®]
Filme de PVC	Nedo [®]
Lâmina de vidro recoberta com ouro	Sigma-Aldrich [®]
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich [®]
Poliestireno	Sigma-Aldrich [®]

Tabela 5 – Equipamentos utilizados nos experimentos

Equipamento	Fabricante
Microscópio Hyperion 3000 acoplado ao espectrômetro de infravermelho Vertex 70v	Bruker [®]
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N	Autolab [®]

4.1 DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA ACOPLADA AO MICROSCÓPIO FTIR

O passo crucial para o acoplamento das medidas eletroquímicas às espectroscópicas é a utilização de um porta-amostra que também funcione como célula eletroquímica. Para isso, foi construída uma célula eletroquímica customizada de politetrafluoretileno (PTFE) na qual fosse possível a incidência do feixe de radiação infravermelha no eletrodo (Figura 25). Devido à forte interferência da água nas medidas de infravermelho, a camada de eletrólito teve que ser reduzida a alguns micrômetros de espessura. Esse filme de eletrólito foi alcançado pressionando-se uma janela transparente de fluoreto de cálcio (CaF₂) contra a superfície do eletrodo.

Figura 25 – (a) Configuração instrumental para o acoplamento das medidas microespectroscópicas com o controle eletroquímico da superfície analisada. (b) Corte em secção transversal do porta amostra detalhando os componentes da célula eletroquímica. Partes do porta amostra: (c) parte superior, (d) câmara inferior e (e) janela de CaF_2 que se ajusta na parte superior. (f) Fotografia do sistema montado e com os eletrodos conectados.

Fonte: Autoria própria

Os espectros foram obtidos no modo de reflexão utilizando a lente objetiva Schwarzschild de 15× de magnificação, acumulando-se 32 interferogramas a uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. O controle eletroquímico foi realizado aplicando-se uma varredura de potencial em estado estacionário na janela de -0,2 a 0,4 V vs Ag/AgCl_{sat} em intervalos de 0,1 V, em que cada potencial foi aplicado fixo por 180 s e os espectros coletados logo antes da troca de potencial. O espectro de referência foi coletado no eletrodo aplicando-se um sobrepotencial de -0,2 V vs Ag/AgCl_{sat}.

4.2 MEDIDA DA INTERFERÊNCIA DA ÁGUA NO SINAL ESPECTROSCÓPICO DE INFRAVERMELHO

Realizou-se medidas no modo de reflexão com um filme de PE em ouro. Este filme foi obtido pela evaporação a temperatura ambiente de 1 µL de uma solução de 1 mg·mL⁻¹ do polímero em tolueno gotejada sobre um espelho de ouro.

Para investigar a influência da camada de água no espectro de infravermelho, foram coletados diversos espectros de feixe único sem qualquer tratamento nem subtração de brancos. Por meio do empilhamento de vários espaçadores de PVC (9 µm) entre o filme de PE e a janela de CaF₂, foi possível modular e quantificar tanto a altura da camada de água sobre a qual o feixe de radiação infravermelho passa quanto o efeito na intensidade do feixe que alcança o detector.

4.3 ELETROSÍNTESE DOS FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA

Os eletrodos de trabalho foram modificados por meio da deposição de filmes de azul da Prússia conforme procedimento anteriormente relatado por Neff.⁸¹ Em uma solução contendo 25 mmol·L⁻¹ de Hexacianoferrato (III) de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) e 25 mmol·L⁻¹ de cloreto de ferro (III) (FeCl₃) em pH 2,0 corrigido com ácido clorídrico (HCl). Utilizando esta solução como eletrólito em uma célula galvanostática, utilizou-se uma lâmina de vidro recoberta com ouro como cátodo e um fio de platina como ânodo e aplicou-se uma densidade de corrente de 40 µA·cm⁻² por 60 segundos. Para se obter uma heteroestrutura com contraste tanto na microscopia ótica quanto nos mapas de infravermelho, isolou-se uma região do eletrodo de ouro para esta região não entrar em contato com o eletrólito e assim o azul da Prússia não ser depositado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETRODO DE OURO MODIFICADO COM AZUL DA PRÚSSIA

A eletrodeposição de A azul da Prússia (AP) consiste na aplicação de corrente elétrica para proporcionar a redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} e assim estes últimos prontamente se coordenam ao íon hexacianoferrato (III) formando a estrutura cristalina insolúvel do complexo AP devido a sua baixíssima constante de solubilidade ($k_{ps} = 3,0 \times 10^{-41}$),⁸² como descrevem as seguintes equações:

Após a aplicação da corrente redutora, imediatamente se observa a formação de um filme de coloração azul bem intensa na superfície do eletrodo, característica do complexo de AP. A análise do espectro de infravermelho deste filme mostra absorções características deste composto (Figura 26), tais quais as vibrações de estiramento $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ em 2059 cm^{-1} e $\nu\text{Fe-ligante}$ em 602 cm^{-1} e a vibração de deformação da unidade $\delta\text{Fe-C}\equiv\text{N}$ em 499 cm^{-1} .⁸³

Figura 26 – Espectro de infravermelho do filme de azul da Prússia eletrodepositado em eletrodo de ouro em modo ATR.

Conforme mostra a Figura 27a, a varredura por voltametria cíclica na janela de -0,2 a 1,0 V apresenta apenas dois processos de oxidação e apenas um processo de redução, não condizendo com voltamogramas cíclicos de azul da Prússia, em que se tem dois processos de redução e dois de oxidação que cada par é atribuído a um centro de ferro na estrutura desse complexo. Esse perfil pode ser advindo dos processos de oxidação e redução do ouro sobre o qual o filme está depositado que se sobrepõem ao do filme de AP nesta faixa de potencial analisada. Limitando-se a janela de -0,2 a 0,5 V, é possível observar um processo quase-reversível com potencial de meia onda em $E^0 = 0,22$ V (Figura 27b), característico da interconversão da espécie branco da Prússia (BP – $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$) ao azul da Prússia, conforme descreve a equação 5.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro modificado com azul da Prússia nas janelas de varredura (a) -0,2 a 1,0 V e (b) -0,2 a 0,5 V à velocidade de varredura: $0,025 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Eletrólito suporte: $\text{KCl } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

A observação clara deste processo isolado remete que existe uma independência dos processos redox de cada um dos centros de ferro na estrutura do AP.⁷⁹ Ainda mais, que o ouro não age como interferente para as análises eletroquímicas nesta última janela de varredura do potencial,

uma vez que a redução que ocorre 0,33 V depende que primeiramente ocorra a oxidação do ouro em potenciais mais elevados.

Monitorando-se a evolução das bandas vibracionais em função do sobrepotencial aplicado no eletrodo modificado é observada uma correlação com os padrões vibracionais dos derivados do AP (Figura 28). Usando um sentido positivo na varredura de potencial, observa-se o efeito da oxidação do centro metálico deste complexo de coordenação na vibração do ligante $C\equiv N$, sendo os dois sinais existentes em 2050 e 2100 cm^{-1} atribuídos ambos à ligação $C\equiv N$ mas quando coordenados à diferentes configurações eletrônicas do centro de ferro do complexo, sendo referentes às referidas ligações nas unidades $Fe^{2+}_{(spin-alto)}-C\equiv N-Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}-C\equiv N-Fe^{2+}$.⁸⁴

Figura 28 – Espectroeletróquímica FTIR do filme de AP em ouro na janela de -0,2 a 0,4 V. T = 20 °C e eletrólito suporte: KCl 1,0 mol·L⁻¹.

5.2 INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISE MICROESPECTROSCÓPICA DE INFRAVERMELHO EM MEIO AQUOSO

A água possui grande influência no sinal de infravermelho e, portanto, um conhecimento da extensão da interferência deste componente do sistema faz-se necessário, principalmente por ela

desempenhar o importante papel do meio no qual os íons do eletrólito de suporte e até mesmo o analito estão dissolvidos ou dispersos. Em vasta maioria em termos de concentração, aproximadamente $56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, as regiões do espectro onde as vibrações características de $\nu\text{O-H}$ ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) e $\delta\text{O-H}$ ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) impossibilitam a observação de outros sinais que possivelmente adviriam do analito.⁸⁵ Por essa razão, busca-se trabalhar nas regiões conhecidas como “livre-de-água” e assim observar os sinais mais claramente e sem interferência.

Uma outra alternativa para evitar a interferência da água nessas regiões supracitadas é o emprego de água deuterada (D_2O) no lugar da água. Devido às massas atômicas serem maiores, a constante vibracional da ligação muda e os modos vibracionais agora $\nu\text{O-D}$ e $\delta\text{O-D}$ se deslocam para menores números de onda, tendo picos centrados em ~ 2500 e $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente⁸⁶ (Figura 29), o que possibilita a visualização de grupos funcionais diferentes dos da água nessas regiões.

Figura 29 – Espectros de FTIR característicos da água (H_2O) e da água deuterada (D_2O), indicando os deslocamentos dos sinais referentes à troca isotópica nas vibrações de ($\rightarrow$) estiramento $\nu\text{O-H}$ para $\nu\text{O-D}$ e ($\rightarrow$) deformação $\delta\text{O-H}$ para $\delta\text{O-D}$.

Fonte: Adaptação de Macedo (2017) a partir de Quaroni e Zlateva, 2011⁸⁶ com permissão da Royal Society of Chemistry.

Além das regiões onde a água possui intensa absorção devido aos modos vibracionais, sua presença no meio analisado acarreta também em perda de intensidade da radiação infravermelha como uma função exponencial do caminho percorrido (equação 6), uma vez que ondas

eletromagnéticas naturalmente dissipam energia quando penetram algum meio, de acordo com a lei de Beer-Lambert:⁸⁷

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha_{\lambda} \cdot L} \quad (6)$$

sendo I e I_0 a intensidade dos feixes refletido e incidido, respectivamente; α_{λ} o coeficiente de absorção do meio em um determinado número de onda (cm^{-1}) e L o caminho percorrido pelo feixe.⁸⁸ Esta questão foi abordada para se determinar qual a extensão da interferência do eletrólito nas medidas de micro-FTIR. Nesse intuito, uma série de medidas foi realizada variando-se a altura da camada de eletrólito e então do caminho ótico no qual o feixe de radiação infravermelho passaria.

Um filme de PE foi utilizado como sonda para estas medidas devido a seus intensos e característicos sinais de $\nu\text{C-H}$ e também por ser possível a obtenção de filmes insolúveis em água. Qualitativamente, observa-se de maneira clara a interferência da água tanto nas imagens visíveis quanto no mapeamento por micro-FTIR. As imagens visíveis tornam-se mais embaçadas quando um fino filme de água é formado pressionando uma janela de CaF_2 no filme de PE (Figura 30a,d “i”), um indicativo dos fenômenos de espalhamento e absorção de radiação pelo meio líquido. Nos espectros referentes a esse sistema, fica evidente a interferência da água no espectro resultante. Enquanto no sistema sem a presença do líquido sobre o filme de PE o espectro apresenta uma linha de base linear e os picos de absorção relativos aos modos vibracionais de estiramento $\nu\text{C=C-R}$ do anel aromático do PE em 1493 e 1454 cm^{-1} aparentes (Figura 30a “ii”), o espectro resultante do sistema com a presença de água sobre o filme de PE apresenta padrões de espalhamento de radiação principalmente pela forma ondulada da linha de base tanto na região (1) sem o filme de PE quanto na região com o filme do polímero (2) (Figura 30b “ii”).

Mesmo com a conhecida interferência da água em medidas de infravermelho, a otimização do porta amostra assim como da própria amostra analisada permitiu a obtenção de espectros de qualidade. Destes espectros, é possível construir mapas de distribuição da intensidade do sinal de absorção dos modos vibracionais de estiramento $\nu\text{C=C-R}$ do PE e é obtido um mapa químico com distinção entre as regiões com e sem o PE (Figura 30b “iii”), viabilizando a análise microespectroscópica de infravermelho em sistemas aquosos.

Figura 30 – Filme de PE em substrato de Si/SiO₂ (a) sem interferentes e (b) com um fino filme de água obtido pressionando-se uma janela de CaF₂ diretamente contra o filme de PE. (i) Imagem ótica, (ii) espectros de FTIR coletados nas regiões (1) sem e (2) com PE e (iii) mapas da distribuição da intensidade do sinal em 1493 cm⁻¹.

É importante mencionar que, mesmo sendo tecnicamente transparente à radiação esta fração do espectro eletromagnético, cristais de CaF₂ absorvem parte da radiação que é transmitida através deles. A transparência destes cristais se limita até aproximadamente 1010 cm⁻¹, ponto esse em que 50% da radiação é absorvida pela janela de CaF₂ (Figura 31). No intervalo analisado na faixa do infravermelho médio, a janela também absorve parte da radiação e normalmente 10% da intensidade da radiação deixa de chegar ao detector do espectrômetro, fato esse que a faz um elemento adequado para análise espectral na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹).

Figura 31 – Espectro de infravermelho do CaF_2 mostrando o limite utilizável desta janela como componente transparente à radiação eletromagnética.

Na Figura 32a, apresenta-se a mudança do perfil espectral do filme de PE ao se adicionar interferência tanto da água quanto da janela de CaF_2 . Apenas pondo a janela de CaF_2 de 3 mm de espessura no caminho do feixe, há uma perda de 53% da intensidade absoluta do sinal que chega no detector. Com o aumento do número de espaçadores empilhados entre a janela de CaF_2 e o filme de PE, cria-se um espaço que é preenchido com água e assim pôde-se quantificar a interferência deste componente do sistema na microespectroscopia na região do infravermelho. Como predito pela equação 6, observa-se um decaimento exponencial da intensidade do feixe refletido ao passo que se aumenta a altura da camada de água sobre o filme de PE (Figura 32b). Aplicando-se essa função exponencial na intensidade observada para o número de onda de 2926, encontra-se um α de 624 cm^{-1} , concordante com os valores relatados por Downing e Williams.⁸⁹

Figura 32 – Efeito da camada de eletrólito na intensidade do sinal de infravermelho. (a) Sinal de feixe único (●) sem interferentes, (●) com apenas 3 mm de CaF_2 , (●) 3 mm de CaF_2 + 9 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 18 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 27 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 36 μm de H_2O , (●) 3 mm de CaF_2 + 45 μm de H_2O . (b) Decaimento exponencial do sinal de infravermelho em função da altura da camada de eletrólito no número de onda de 2926.

Observa-se que o sinal advindo do PE ainda se sobressai à sobreposição do sinal da água quando se trabalha com uma camada de água de até 18 μm de espessura, muito embora haja uma perda de 71% da intensidade da radiação que chega no detector em comparação com o sistema sem a água como parte do caminho ótico do feixe. Utilizando uma camada líquida de 27 μm , tem-se a perda de 90% da radiação e o espectro correspondente não mais apresenta distinção dos sinais provenientes do filme de PE em relação ao intenso e vasto sinal do estiramento da ligação O-H da água.

5.3 ACOPLANDO MICROESPECTROSCOPIA FTIR COM ELETROQUÍMICA

Nestes experimentos, um espelho de ouro (eletrodo) foi modificado por meio da eletrodeposição de AP e utilizado como eletrodo de trabalho. Os espectros de FTIR desse eletrodo (Figura 33) mostram assinaturas vibracionais relativas ao ligante $\text{C}\equiv\text{N}$ do AP, de forma similar ao evidenciado para o eletrodo de disco de ouro nos experimentos de padronização (Figura 28). Esse

padrão observado conduz à ideia de que esse tipo de superfície é uma superfície redox adequada para esse tipo de estudo.

Figura 33 – Espectroeletróquímica FTIR do eletrodo de ouro modificado com AP. (a) Espectros de FTIR deste eletrodo em cada sobrepotencial aplicado. (b) Intensidade das bandas em (●) 2050 e (●) 2100 cm^{-1} em cada sobrepotencial. $T = 20^\circ\text{C}$ e eletrólito suporte: $\text{KCl } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pode-se observar também um padrão não Nernstiniano com a evolução do sobrepotencial aplicado no filme para o sinal em 2050 cm^{-1} , visto que a intensidade desse sinal decai abruptamente ao se atingir o potencial de 0,4 V (Figura 33b). Por outro lado, o sinal em 2100 cm^{-1} se intensifica em uma razão menor que a de 2050 cm^{-1} e continua evoluindo com o aumento do sobrepotencial. Uma justificativa para o desaparecimento do sinal em 2050 é que a unidade $\text{Fe}^{2+}_{(\text{spin-alto})}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{2+}$ se oxida e toda a estrutura do filme passa a ser $\text{Fe}^{3+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{2+}$.

Este filme também foi analisado em uma região de fronteira do filme de AP com a superfície de ouro sobre a qual ele foi eletrodepositado por micro-FTIR multiplex. Primeiramente, é notável o efeito eletrocromico desse complexo de coordenação. Na janela de potencial em que se tem a espécie reduzida BP, quase não é perceptível uma definição ótica da região onde se encontra este complexo de coordenação, apenas tendo-se a mesma coloração da superfície de ouro (Figura 34). Ao passo que são aplicados potenciais mais elevados que são suficientes para a oxidação do BP a AP, vê-se a definição ótica deste material pela formação de uma coloração azulada que lhe é característica.

No que tange às características espectrais dessa heteroestrutura, a mudança dos sinais é visível quando são construídos mapas da distribuição bidimensional da intensidade relativa a cada ponto de coleta. Nesta região analisada, a área é parcialmente composta por apenas ouro e a outra fração composta pelo filme de AP no intuito de se observar mudanças que sejam específicas a um componente da amostra, neste caso o AP. Monitorando-se bandas específicas a este último componente da amostra analisada, como as presentes em 2100 e 2050 cm^{-1} , a mudança da intensidade das cores nos mapas químicos apresenta a mesma tendência dos espectros de absorção (Figura 34). Assim como nos espectros (Figura 33a), a banda centrada em 2050 cm^{-1} repentinamente perde intensidade ao se atingir o potencial de 0,4 V enquanto que com a banda centrada em 2100 cm^{-1} um contraste maior é gerado entre a região do filme de AP e a superfície de ouro.

Figura 34 – Mudança ótica (esquerda) e química (direita) do filme de AP em ouro em função do sobrepotencial. Nos mapas químicos são presentes em escala de cor a intensidade de três regiões espectrais: 2150, 2100 e 2050 cm^{-1} . T = 20 °C e eletrólito suporte: KCl 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Barra de escala representa 50 μm .

Como uma contraprova, a banda em 2150 cm^{-1} também foi monitorada por ser uma região do espectro onde nenhum dos componentes da amostra possuem atividade no infravermelho. Ao contrário das bandas em 2100 e 2050 cm^{-1} que possuem atividade no infravermelho pela intensa polaridade do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$, esta banda em 2150 cm^{-1} não desenvolve nenhum tipo de contraste entre

os dois componentes da região analisada ao longo da janela de potencial aplicada sobre o eletrodo. Esse fato mostra a especificidade do método desenvolvido para cada intervalo espectral de interesse, ainda se apresentando como uma alternativa adequada para o estudo de heteroestruturas cujos componentes respondem de forma diferente em termos de mudança na estrutura molecular frente à aplicação de potencial elétrico.

6 CONCLUSÃO

Neste capítulo, apresentou-se o desenvolvimento de uma nova abordagem que permite o acoplamento de medidas microespectroscópicas multiplex com o controle do estado de oxidação de uma superfície alvo formada por diversos componentes. Como exemplo, utilizou-se um filme de AP litograficamente eletrodepositado sobre superfície de ouro. Dessa maneira, foi possível o estudo de uma região heterogênea da amostra onde vibrações específicas de um dos componentes foi monitorada, como no caso da vibração de estiramento $C\equiv N$ da estrutura do AP que possui sinal no infravermelho dependente do estado de oxidação do metal a qual está ligado.

Esse feito foi alcançado por meio do controle da camada de eletrólito presente sobre a superfície em análise e no qual o feixe de radiação infravermelho deve atravessar, uma vez que a água absorve intensamente a radiação nessa faixa do espectro eletromagnético. Adicionalmente, esta configuração instrumental torna a técnica de microFTIR uma poderosa ferramenta para o estudo do comportamento eletroquímico de filmes finos na interface metal-eletrólito. Em particular, esse método possibilita obter-se informações *in-situ* de como os processos de transferência de carga afetam a estrutura química de heteroestruturas redox.

REFERÊNCIAS

- [1] NOVOSELOV, K. S.; MISHCHENKO, A.; CARVALHO, A.; CASTRO NETO, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. **Science**, v. 353, n. 6298, p. aac9439, 2016.
- [2] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [3] IOST, R. M.; CRESPILO, F. N.; ZUCCARO, L.; YU, H. K.; WODTKE, A. M.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. Enhancing the electrochemical and electronic performance of CVD-grown graphene by minimizing trace metal impurities. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 12, p. 2070-2074, 2014.
- [4] LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1312-1314, 2009.
- [5] BERNARDI, M.; PALUMMO, M.; GROSSMAN, J. C. Semiconducting monolayer materials as a tunable platform for excitonic solar cells. **ACS Nano**, v. 6, n. 11, p. 10082-10089, 2012.
- [6] MALI, K. S.; GREENWOOD, J.; ADISOEJOSO, J.; PHILLIPSON, R.; DE FEYTER, S. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. **Nanoscale**, v. 7, n. 5, p. 1566-1585, 2015.
- [7] LI, W.; TAN, C.; LOWE, M. A.; ABRUÑA, H. D.; RALPH, D. C. Electrochemistry of individual monolayer graphene sheets. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2264-2270, 2011.
- [8] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622-634, 1947.
- [9] LANDAU, L. Zur theorie der phasenumwandlungen II. **Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion**, v. 11, n. 545, p. 26-35, 1937.
- [10] PEIERLS, R. Quelques proprietes typiques des corps solides. **Annales de l'Institut Henri Poincare**, v. 5, p. 177-222, 1935.
- [11] YANG, W.; RATINAC, K. R.; RINGER, S. P.; THORDARSON, P.; GOODING, J. J.; BRAET, F. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 12, p. 2114-2138, 2010.
- [12] EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.

- [13] YU, H. K.; BALASUBRAMANIAN, K.; KIM, K.; LEE, J.-L.; MAITI, M.; ROPERS, C.; KRIEG, J.; KERN, K.; WODTKE, A. M. Chemical vapor deposition of graphene on a “peeled-off” epitaxial Cu(111) foil: a simple approach to improved properties. **ACS Nano**, v. 8, n. 8, p. 8636-8643, 2014.
- [14] DONG, J.; WANG, H.; PENG, H.; LIU, Z.; ZHANG, K.; DING, F. Formation mechanism of overlapping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth. **Chemical Science**, v. 8, n. 3, p. 2209-2214, 2017.
- [15] SONG, J.; KAM, F.-Y.; PNG, R.-Q.; SEAH, W.-L.; ZHUO, J.-M.; LIM, G.-K.; HO, P. K. H.; CHUA, L.-L. A general method for transferring graphene onto soft surfaces. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 5, p. 356-362, 2013.
- [16] SHENOY, V. B.; REDDY, C. D.; ZHANG, Y.-W. Spontaneous curling of graphene sheets with reconstructed edges. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4840-4844, 2010.
- [17] McCREERY, R. L.; BERGREN, A. J. Surface functionalization in the nanoscale domain. In: STEPANOVA, M.; DEW, S. (Ed.). **Nanofabrication** Viena: Springer, 2012. p.163-190.
- [18] CAO, Z.; KIM, D.; HONG, D.; YU, Y.; XU, J.; LIN, S.; WEN, X.; NICHOLS, E. M.; JEONG, K.; REIMER, J. A.; YANG, P.; CHANG, C. J. A molecular surface functionalization approach to tuning nanoparticle electrocatalysts for carbon dioxide reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 26, p. 8120-8125, 2016.
- [19] IOST, R. M.; CRESPILO, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: applications in biosensing and bioelectronics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 31, n. 1, p. 1-10, 2012.
- [20] KIRCHNER, C.; GEORGE, M.; STEIN, B.; PARAK, W. J.; GAUB, H. E.; SEITZ, M. Corrosion protection and long-term chemical functionalization of gallium arsenide in an aqueous environment. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 4, p. 266-276, 2002.
- [21] GREENWOOD, J.; PHAN, T. H.; FUJITA, Y.; LI, Z.; IVASENKO, O.; VANDERLINDEN, W.; VAN GORP, H.; FREDERICKX, W.; LU, G.; TAHARA, K.; TOBE, Y.; UJI-I, H.; MERTENS, S. F. L.; DE FEYTER, S. Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry: tunable grafting and nanomanipulation. **ACS Nano**, v. 9, n. 5, p. 5520-5535, 2015.
- [22] GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5464-5519, 2016.
- [23] PAULUS, G. L. C.; WANG, Q. H.; STRANO, M. S. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 1, p. 160-170, 2013.

[24] DEVARAMANI, S.; ADARAKATTI, P. S.; MALINGAPPA, P. Covalent anchoring of cobalt hexacyanoferrate particles on graphitic carbon: a simple and renewable robust pellet electrode as an electrochemical interface for amperometric quantification of sulfite.

Electrochimica Acta, v. 231, n. Supplement C, p. 650-658, 2017.

[25] OSIKOYA, A. O.; PARLAK, O.; MURUGAN, N. A.; DIKIO, E. D.; MOLOTO, H.; UZUN, L.; TURNER, A. P. F.; TIWARI, A. Acetylene-sourced cvd-synthesised catalytically active graphene for electrochemical biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, n. Part 1, p. 496-504, 2017.

[26] McCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.

[27] HUANG, S.; WEIS, J. E.; COSTA, S.; KALBAC, M.; DRESSELHAUS, M. S. Properties of carbon: An overview. In: ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. (Ed.). **Electrochemistry of carbon electrodes**. New York: Wiley-VCH, 2015. p.1-30.

[28] MARTINS, M. V. A.; PEREIRA, A. R.; LUZ, R. A. S.; IOST, R. M.; CRESPILO, F. N. Evidence of short-range electron transfer of a redox enzyme on graphene oxide electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 33, p. 17426-17436, 2014.

[29] ZHANG, X.; WU, Z.; ZHANG, X.; LI, L.; LI, Y.; XU, H.; LI, X.; YU, X.; ZHANG, Z.; LIANG, Y.; WANG, H. Highly selective and active CO₂ reduction electrocatalysts based on cobalt phthalocyanine/carbon nanotube hybrid structures. **Nature Communications**, v. 8, p. 14675, 2017.

[30] BANKS, C. E.; DAVIES, T. J.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, n. 7, p. 829-841, 2005.

[31] CLINE, K. K.; McDERMOTT, M. T.; McCREERY, R. L. Anomalous slow electron transfer at ordered graphite electrodes: Influence of electronic factors and reactive sites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 20, p. 5314-5319, 1994.

[32] ZHONG, J.-H.; ZHANG, J.; JIN, X.; LIU, J.-Y.; LI, Q.; LI, M.-H.; CAI, W.; WU, D.-Y.; ZHAN, D.; REN, B. Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 47, p. 16609-16617, 2014.

[33] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.

[34] WANG, Q. H.; JIN, Z.; KIM, K. K.; HILMER, A. J.; PAULUS, G. L. C.; SHIH, C.-J.; HAM, M.-H.; SANCHEZ-YAMAGISHI, J. D.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KONG, J.; JARILLO-HERRERO, P.; STRANO, M. S. Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 9, p. 724-732, 2012.

- [35] BAKER, M. J.; TREVISAN, J.; BASSAN, P.; BHARGAVA, R.; BUTLER, H. J.; DORLING, K. M.; FIELDEN, P. R.; FOGARTY, S. W.; FULLWOOD, N. J.; HEYS, K. A.; HUGHES, C.; LASCH, P.; MARTIN-HIRSCH, P. L.; OBINAJU, B.; SOCKALINGUM, G. D.; SULÉ-SUSO, J.; STRONG, R. J.; WALSH, M. J.; WOOD, B. R.; GARDNER, P.; MARTIN, F. L. Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials. **Nature Protocols**, v. 9, n. 8, p. 1771-1791, 2014.
- [36] HOLLINS, P. Infrared reflection–absorption spectroscopy. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. New York: John Wiley, 2006. p.1-17.
- [37] MAHOUCHE-CHERGUI, S.; GAM-DEROUICH, S.; MANGENEY, C.; CHEHIMI, M. M. Aryl diazonium salts: A new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4143-4166, 2011.
- [38] BAHR, J. L.; YANG, J.; KOSYNKIN, D. V.; BRONIKOWSKI, M. J.; SMALLEY, R. E.; TOUR, J. M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 27, p. 6536-6542, 2001.
- [39] SHUL, G.; RUIZ, C. A. C.; ROCHEFORT, D.; BROOKSBY, P. A.; BÉLANGER, D. Electrochemical functionalization of glassy carbon electrode by reduction of diazonium cations in protic ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 378-385, 2013.
- [40] HUTH, F.; GOVYADINOV, A.; AMARIE, S.; NUANSING, W.; KEILMANN, F.; HILLENBRAND, R. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3973-3978, 2012.
- [41] POLLARD, B.; MAIA, F. C. B.; RASCHKE, M. B.; FREITAS, R. O. Infrared vibrational nanospectroscopy by self-referenced interferometry. **Nano Letters**, v. 16, n. 1, p. 55-61, 2016.
- [42] PEREIRA, A. R.; DE SOUZA, J. C. P.; IOST, R. M.; SALES, F. C. P. F.; CRESPILO, F. N. Application of carbon fibers to flexible enzyme electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 780, p. 396-406, 2016.
- [43] GARA, M.; COMPTON, R. G. Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 2647-2652, 2011.
- [44] SHEN, J.; KORTLEVER, R.; KAS, R.; BIRDJA, Y. Y.; DIAZ-MORALES, O.; KWON, Y.; LEDEZMA-YANEZ, I.; SCHOUTEN, K. J. P.; MUL, G.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin. **Nature Communications**, v. 6, p. 8177, 2015.
- [45] RICCI, A.; ROLLI, C.; ROTHACHER, S.; BARALDO, L.; BONAZZOLA, C.; CALVO, E. J.; TOGNALLI, N.; FAINSTEIN, A. Electron transfer at Au surfaces modified by tethered osmium bipyridine–pyridine complexes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1511-1520, 2007.

- [46] LIU, G.; BÖCKING, T.; GOODING, J. J. Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 600, n. 2, p. 335-344, 2007.
- [47] CHIDSEY, C. E. D.; BERTOZZI, C. R.; PUTVINSKI, T. M.; MUJSCE, A. M. Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: Electroactive self-assembled monolayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 11, p. 4301-4306, 1990.
- [48] DEAKIN, M. R.; LI, T. T.; MELROY, O. R. A study of the electrosorption of bromide and iodide ions on gold using the quartz crystal microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 243, n. 2, p. 343-351, 1988.
- [49] WANG, G.; RÜHLING, A.; AMIRJALAYER, S.; KNOR, M.; ERNST, J. B.; RICHTER, C.; GAO, H.-J.; TIMMER, A.; GAO, H.-Y.; DOLTSINIS, N. L.; GLORIUS, F.; FUCHS, H. Ballbot-type motion of N-heterocyclic carbenes on gold surfaces. **Nature Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 152-156, 2017.
- [50] WEI, G.; YAN, M.; DONG, R.; WANG, D.; ZHOU, X.; CHEN, J.; HAO, J. Covalent modification of reduced graphene oxide by means of diazonium chemistry and use as a drug-delivery system. **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 46, p. 14708-14716, 2012.
- [51] STEPANIAN, S. G.; REVA, I. D.; RADCHENKO, E. D.; SHEINA, G. G. Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix. **Vibrational Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 123-133, 1996.
- [52] GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 18, p. 2901-2912, 2002.
- [53] ZUCCARO, L.; KUHN, A.; KONUMA, M.; YU, H. K.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. Selective functionalization of graphene peripheries by using bipolar electrochemistry. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 3, p. 372-377, 2016.
- [54] TEMPLETON, A. C.; HOSTETLER, M. J.; KRAFT, C. T.; MURRAY, R. W. Reactivity of monolayer-protected gold cluster molecules: Steric effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 8, p. 1906-1911, 1998.
- [55] ECKERMANN, A. L.; FELD, D. J.; SHAW, J. A.; MEADE, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 15, p. 1769-1802, 2010.
- [56] HARTSTEIN, A.; KIRTLEY, J. R.; TSANG, J. C. Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 3, p. 201-204, 1980.
- [57] MASATOSHI, O. Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS). **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, n. 12, p. 2861-2880, 1997.

- [58] IOST, R. M.; CRESPILO, F. N.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. A primary battery-on-a-chip using monolayer graphene. **Nanotechnology**, v. 27, n. 29, p. 29LT01, 2016.
- [59] FEI, Z.; ANDREEV, G. O.; BAO, W.; ZHANG, L. M.; S. MCLEOD, A.; WANG, C.; STEWART, M. K.; ZHAO, Z.; DOMINGUEZ, G.; THIEMENS, M.; FOGLER, M. M.; TAUBER, M. J.; CASTRO-NETO, A. H.; LAU, C. N.; KEILMANN, F.; BASOV, D. N. Infrared nanoscopy of dirac plasmons at the graphene-SiO₂ interface. **Nano Letters**, v. 11, n. 11, p. 4701-4705, 2011.
- [60] BARCELOS, I. D.; CADORE, A. R.; CAMPOS, L. C.; MALACHIAS, A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MAIA, F. C. B.; FREITAS, R.; DENEKE, C. Graphene/h-BN plasmon-phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy. **Nanoscale**, v. 7, n. 27, p. 11620-11625, 2015.
- [61] GOLDFLAM, M. D.; NI, G.-X.; POST, K. W.; FEI, Z.; YEO, Y.; TAN, J. Y.; RODIN, A. S.; CHAPLER, B. C.; ÖZYILMAZ, B.; CASTRO NETO, A. H.; FOGLER, M. M.; BASOV, D. N. Tuning and persistent switching of graphene plasmons on a ferroelectric substrate. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 4859-4864, 2015.
- [62] LI, Y.; YAN, H.; FARMER, D. B.; MENG, X.; ZHU, W.; OSGOOD, R. M.; HEINZ, T. F.; AVOURIS, P. Graphene plasmon enhanced vibrational sensing of surface-adsorbed layers. **Nano Letters**, v. 14, n. 3, p. 1573-1577, 2014.
- [63] LAI, S. C. S.; PATEL, A. N.; MCKELVEY, K.; UNWIN, P. R. Definitive evidence for fast electron transfer at pristine basal plane graphite from high-resolution electrochemical imaging. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 22, p. 5405-5408, 2012.
- [64] KEILMANN, F.; HUBER, A. J.; HILLENBRAND, R. Nanoscale conductivity contrast by scattering-type near-field optical microscopy in the visible, infrared and THz domains. **Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves**, v. 30, n. 12, p. 1255-1268, 2009.
- [65] SANG, L.; MUDALIGE, A.; SIGDEL, A. K.; GIORDANO, A. J.; MARDER, S. R.; BERRY, J. J.; PEMBERTON, J. E. PM-IRRAS determination of molecular orientation of phosphonic acid self-assembled monolayers on indium zinc oxide. **Langmuir**, v. 31, n. 20, p. 5603-5613, 2015.
- [66] BARER, R.; COLE, A. R. H.; THOMPSON, H. W. Infra-red spectroscopy with the reflecting microscope in physics, chemistry and biology. **Nature**, v. 163, p. 198-201, 1949.
- [67] BHARGAVA, R.; LEVIN, I. W. Fourier transform infrared imaging: Theory and practice. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 21, p. 5157-5167, 2001.
- [68] LIN, W. F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru, and PtRu alloy. An in situ FTIR study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3250-3257, 1999.
- [69] ZHOU, Z.-Y.; TIAN, N.; CHEN, Y.-J.; CHEN, S.-P.; SUN, S.-G. In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 573, n. 1, p. 111-119, 2004.

- [70] ASH, P. A.; CARR, S. B.; REEVE, H. A.; SKORUPSKAITE, A.; ROWBOTHAM, J. S.; SHUTT, R.; FROGLEY, M. D.; EVANS, R. M.; CINQUE, G.; ARMSTRONG, F. A.; VINCENT, K. A. Generating single metalloprotein crystals in well-defined redox states: electrochemical control combined with infrared imaging of a NiFe hydrogenase crystal. **Chemical Communications**, v. 53, n. 43, p. 5858-5861, 2017.
- [71] LI, J.-T.; SU, H.; HUANG, L.; SUN, S.-G. Investigation of interfacial processes in graphite thin film anodes of lithium-ion batteries by both in situ and ex situ infrared spectroscopy. **Science China**, v. 56, n. 7, p. 992-996, 2013.
- [72] LI, J.-T.; CHEN, S.-R.; FAN, X.-Y.; HUANG, L.; SUN, S.-G. Studies of the interfacial properties of an electroplated Sn thin film electrode/electrolyte using in situ MFTIRS and EQCM. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 13174-13180, 2007.
- [73] DE SOUZA, J. C. P.; SILVA, W. O.; LIMA, F. H. B.; CRESPILO, F. N. Enzyme activity evaluation by differential electrochemical mass spectrometry. **Chemical Communications**, v. 53, n. 60, p. 8400-8402, 2017.
- [74] SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC, 2011. 207 p.
- [75] OPDAHL, A.; PETROVYKH, D. Y.; KIMURA-SUDA, H.; TARLOV, M. J.; WHITMAN, L. J. Independent control of grafting density and conformation of single-stranded DNA brushes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 1, p. 9-14, 2007.
- [76] BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1767, n. 9, p. 1073-1101, 2007.
- [77] KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.
- [78] SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 1, p. 117-133, 2003.
- [79] SILVA, W. C.; GUIX, M.; ALARCON-ANGELES, G.; MERKOCI, A. Compact microcubic structures platform based on self-assembly prussian blue nanoparticles with highly tuneable conductivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 47, p. 15505-15511, 2010.
- [80] ITAYA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Electrochemistry of prussian blue modified electrodes: an electrochemical preparation method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, n. 7, p. 1498-1500, 1982.
- [81] NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of prussian blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- [82] NÓBREGA, J. A.; LOPES, G. S. Flow-injection spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical products with the prussian blue reaction. **Talanta**, v. 43, n. 6, p. 971-976, 1996.

- [83] WILDE, R. E.; GHOSH, S. N.; MARSHALL, B. J. Prussian blues. **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 2512-2516, 1970.
- [84] CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; HIGGINS, S. J. A study of electrochemically grown prussian blue films using Fourier-transform infra-red spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 2233-2238, 1990.
- [85] ARRONDO, J. L. R.; MUGA, A.; CASTRESANA, J.; GOÑI, F. M. Quantitative studies of the structure of proteins in solution by Fourier-transform infrared spectroscopy. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 59, n. 1, p. 23-56, 1993.
- [86] QUARONI, L.; ZLATEVA, T. Infrared spectromicroscopy of biochemistry in functional single cells. **Analyst**, v. 136, n. 16, p. 3219-3232, 2011.
- [87] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9 ed. Belmont: Cengage Learning, 2013. 1072 p.
- [88] OLDHAM, K. B.; PARNIS, J. M. Shining light on beer's law. **ChemTexts**, v. 3, n. 2, p. 5, 2017.
- [89] DOWNING, H. D.; WILLIAMS, D. Optical constants of water in the infrared. **Journal of Geophysical Research**, v. 80, n. 12, p. 1656-1661, 1975.

ANEXO

TRABALHOS DIVULGADOS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

Apresentações em Congressos

- [1] LIMA, F. C. D. A. ; **MACEDO, L. J. A.**; AMORIM, R. G.; CRESPILO, F. N. Density functional theory study of the electronic properties of graphene modified by benzoic acid. XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Gramado-RS, 2017.
- [2] **MACEDO, L. J. A.**; CRESPILO, F. N. Anisotropic charge distribution in large-area graphene. XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campinas-SP, 2016.

Publicações em Periódicos

- [1] **MACEDO, L. J. A.**; LIMA, F. C. D. A.; AMORIM, R. G.; IOST, R. M.; BALASUBRAMANIAN, K.; CRESPILO, F. N. Electronic perturbation of charges in graphene towards non-uniform distribution. Submetido, 2017.
- [2] **MACEDO, L. J. A.**; CRESPILO, F. N. Multiplex infrared spectroscopy imaging for monitoring spatially resolved redox chemistry. Submetido, 2017.
- [3] MELO, A. F. A. A.; HENZIE, J.; OSICA, I.; SHRESTHA, L. K.; JI, Q.; **MACEDO, L. J. A.**; HASSAN, A.; OLIVEIRA Jr., O. N.; ARIGA, K.; CRESPILO, F. N. Magnetic nanoadhesive containing Au-Ag nanocages applied to protein molecular analysis by surface enhanced infrared absorption (SEIRA) microspectroscopy. Submetido, 2017.
- [4] RODRIGUES, F. P.; **MACEDO, L. J. A.**; MÁXIMO, L. N. C.; CRESPILO, F. N.; ZOBEL, F.; SILVA, R. S. FTIR spectromicroscopy: New insights in non-destructive single live cell molecular spectroscopy for metal-based drugs studies. Submetido, 2017.