



Maapeamento Raman como Ferramenta Avançada para Avaliação da Homogeneidade Estrutural de Nanohíbridos GO@PANI



*Matheus H. C. Braga (PG)^{1,2,3}; Pablo R. Lima (PG)^{1,4}; Hállen D. R. Calado (PQ)^{1,2}; Claudinei R. Calado (PQ)³; Marcos A. Pimenta (PQ)^{1,4}

¹ Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno, CTNano/UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31310-260;

² Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31270-901;

³ Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 30480-000

⁴ Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31270-901;

INSTITUIÇÃO DE REALIZAÇÃO: CENTRO DE NANOMATERIAIS E GRAFENO DA UFGM

E-MAIL DO AUTOR: matheus.braga@ctnano.org; crc@yahoo.com.br; pablo.lima@ctnano.org; hallengdaniel@yahoo.com.br; mpimenta11@gmail.com

RESUMO

Este trabalho visa investigar, por mapeamento de espectroscopia Raman, a homogeneidade estrutural de nanocompósitos GO@PANI obtidos por dois métodos de dispersão. O mapeamento Raman, técnica óptica não destrutiva de alta resolução espacial, permite revelar variações locais de composição, dopagem e desordem estrutural em materiais complexos. Os mapas obtidos mostram que a amostra A apresenta melhor uniformidade e interação GO-PANI (ID/IG $\approx$ 0,99), enquanto a amostra B exibe maior heterogeneidade (ID/IG $\approx$ 1,00). Os resultados destacam o potencial do mapeamento Raman como ferramenta sensível e eficaz na avaliação da funcionalização e organização de filmes híbridos para aplicações eletroquímicas.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Nanohíbrido, GO, PANI, Mapa Raman

Introdução

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica não destrutiva baseada no espalhamento inelástico da luz, que fornece informações vibracionais, estruturais e eletrônicas de materiais (1). Nos últimos anos, a aplicação do mapeamento Raman tem ganhado destaque por sua capacidade de revelar a distribuição espacial de características químicas e estruturais em materiais complexos (2), especialmente em sistemas heterogêneos como nanocompósitos, filmes finos e dispositivos funcionais (3,4).

O mapeamento por espectroscopia Raman tem se consolidado como uma técnica espectroscópica de alta resolução espacial, capaz de fornecer informações detalhadas sobre a distribuição química e estrutural de materiais compósitos heterogêneos.

A análise espacial das bandas D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) do GO permite inferir o grau de defeitos e a extensão da conjugação π , sendo a razão ID/IG um parâmetro crítico para avaliar o nível de desordem estrutural (2). Simultaneamente, as bandas em 1360 cm^{-1} (modo C-N $^+$) e 1543 cm^{-1} (modo C=C quinoidal) da PANI permitem monitorar seu estado redox e a uniformidade da dopagem ao longo da cadeia (5). A sobreposição dessas assinaturas vibracionais, quando mapeadas, permite detectar zonas com variações locais de composição, dopagem ou espessura, evidenciando o grau de homogeneidade do material (3).

Neste trabalho, utilizamos o mapeamento por espectroscopia Raman em nano compósitos de GO@PANI para investigar a homogeneidade da dispersão dos constituintes. Com isso, entender a eficiência da funcionalização.

Metodologia

Os nano compósitos GO@PANI foram preparados a partir de uma dispersão de óxido de grafeno em água deionizada, ambas dispersões possuem concentração de 1% de GO para solução. O pH foi corrigido utilizando dois métodos diferentes, aplicação de um agente dispersante e outra com a adição de hidróxido de amônio (NH₄OH) até chegar em pH em torno de 11 e 10 respectivamente. Foram divididas em amostras A (dispersante) e B (NH₄OH). Após a síntese o material foi depositado em substrato de Si/SiO₂ por drop casting e seco em temperatura ambiente por 1 hora.

As análises espectroscópicas foram realizadas em um espectrômetro Raman Witec Alpha 300R, que por sua vez, conta com um microscópio ótico. As medições foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando o laser de 532 nm com potência ajustada para 1mW, a fim de evitar a degradação do filme. Foram feitas 6 acumulações de 10 segundos por ponto.

Para o mapeamento Raman, foi realizado em uma área de $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$, um total de 50 medidas por linha com 50 linhas contidas na área de trabalho. Resultando em um mapa com resolução espacial de 0,16 μm . O tempo de acumulação para cada medição foi de 1seg.

Resultados

A deposição dos compósitos GO@PANI sobre os substratos foram realizadas em condições de pH parecidas, a fim de investigar a dispersabilidade e a organização estrutural dos materiais A e B. O mapa gerado por espectroscopia Raman foi feito dando ênfase nos picos característicos das bandas D e G do grafeno oxidado e das bandas que envolvem a polianilina. As regiões em que são



apresentadas cores mais intensas mostram acumulo de material, proporcionando assim um espectro mais intenso. Regiões onde há baixa dispersão de materiais ainda apresentam baixa coloração por conta dos ruídos vibracionais vindos do substrato.

O mapa Raman da amostra A indicam uma distribuição relativamente homogênea das bandas D e G, com intensidades moderadas e baixa variabilidade espectral entre diferentes regiões do filme. A razão ID/IG foi calculada em torno de 0.99, sugerindo um grau intermediário de desordem estrutural no GO, o que pode estar relacionado à presença de grupos funcionais residuais e à interação com a PANI. Já na amostra B apresentou um mapa Raman mais heterogêneo, com regiões de forte intensidade das bandas D e G intercaladas com áreas de fraca resposta espectral. A razão ID/IG ficou em 1.00, indicando também um grau intermediário de desordem estrutural.

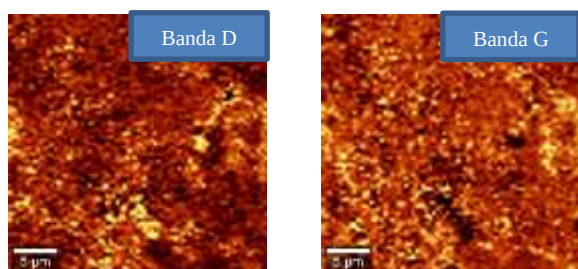


Figura 1: mapa de espectroscopia Raman da amostra A

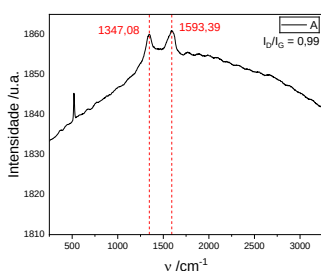


Figura 2: espectro Raman da amostra A.

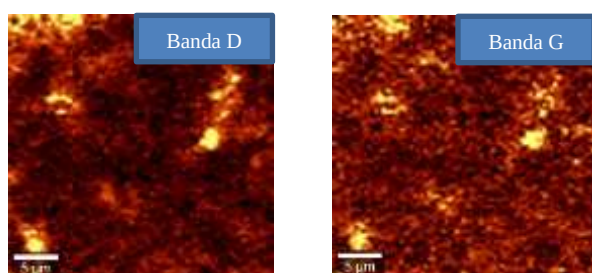


Figura 3: mapa de espectroscopia Raman da amostra B.

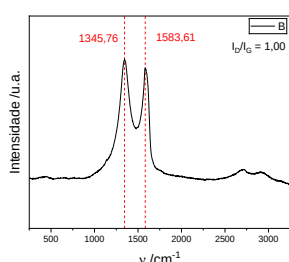


Figura 4: espectro Raman da amostra B.

Pela análise espectral, vemos que o material A apresenta bandas referentes ao dispersante utilizado enquanto o material B apresenta o espectro próximo ao GO. A presença do NH_4OH promove crescimento na desordem da rede grafitica, possivelmente devido à diminuição da interação entre GO e PANI causada pela desprotonação mais intensa da cadeia polimérica nesse pH mais alcalino. Essa hipótese é sustentada pela diminuição da intensidade da banda associada ao modo $\text{C}=\text{N}$ da PANI, que se tornou praticamente indetectável em certas regiões do filme.

Além disso, a análise de distribuição espectral revelou que, enquanto o filme depositado em pH 10 apresentou um padrão mais contínuo, com boa cobertura superficial, a amostra em pH 11 evidenciou formação de aglomerados e descontinuidade, o que indica uma dispersão deficiente do compósito nesse meio mais alcalino.

Conclusão

A análise por mapeamento de espectroscopia Raman permitiu avaliar a influência de dois materiais distintos na dispersabilidade e organização estrutural dos compósitos GO@PANI depositados sobre substratos de Si/SiO_2 . As amostras A e B, foram sintetizadas em condições parecidas de pH, 10 e 11 respectivamente. No entanto, a distribuição espectral e a uniformidade dos filmes revelaram diferenças significativas. A amostra A exibiu uma morfologia mais contínua e homogênea, com melhor cobertura e interação entre GO e PANI, enquanto a amostra B mostrou sinais de agregação, descontinuidade e fraca contribuição espectral da PANI.

Os achados deste trabalho têm implicações diretas no desenvolvimento de filmes condutores híbridos para aplicações em sensores, dispositivos eletroquímicos e sistemas de armazenamento de energia. Trabalhos futuros poderão explorar técnicas complementares, para aprofundar a compreensão da interação entre GO e PANI. Além disso, investigar a resposta elétrica e eletroquímica dos filmes poderá esclarecer sua viabilidade para aplicações práticas em supercapacitores, dispositivos optoeletrônicos ou sensores de pH e gases.

Agradecimentos



Referências

1. L. M. Malard; et al., *Phys. Rep.* **2009**, 473, 51–87.
2. G. Koutentaki; et al., *J. Pharm. Anal.* **2023**, 13(3), 237–245.
3. T. Liu; et al., *Electrochim. Acta* **2023**, 452, 142136.
4. Z. Guo; G. Liu; H. Hao; J. Yang; H. Lei; X. Shi; W. Li; W. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **2024**, 36, 26.
5. G. Koutentaki; et al., *J. Pharm. Anal.* **2023**, 13(3), 237–245.