

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ISADORA DAVID ABDUCH

**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE
VIDROS COMERCIAIS**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo
2017

ISADORA DAVID ABDUCH

**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE
VIDROS COMERCIAIS**

Trabalho final de graduação
apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Área de concentração: Engenharia
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel M. Toffoli

**São Paulo
2017**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, por sempre terem me apoiado em todas as decisões da minha vida, por todo amor e companheirismo durante todos esses anos. Vocês são minha força!

Do lado acadêmico, agradeço imensamente à Profª Ticiane Valera que, desde a minha Iniciação Científica, me ajudou a desenvolver a paciência necessária para a pesquisa e a perceber que o caminho que achamos que vamos seguir no começo nem sempre é aquele com o qual deparamos; à Natalia Massaro, que esteve comigo aliviando o estresse ao quebrar telas de computadores; ao Prof. Samuel Toffoli, que aceitou me orientar neste projeto, começando a desvendar esse universo enigmático do grafeno em conjunto, além de me apoiar quando eu estava em intercâmbio na França; ao Gerson Cruz que, mesmo com todos os empecilhos, me ajudou imensamente na execução deste trabalho; à Valquíria Justo, por ter cedido seu laboratório e auxiliado em análises; ao José Veríssimo dos Santos, por me ajudar a entender o que eu estava vendo nas imagens à minha frente.

Finalmente, gostaria de agradecer aos meus amigos da Poli, pois sem eles essa jornada toda não faria nenhum sentido, afinal, eles que me ajudaram a superar toda a loucura e as noites mal dormidas durante o curso. Muito obrigada pelos cafés, pelas risadas e pelas palavras-chave!

RESUMO

O vidro é um material extremamente versátil, presente em campos que vão desde a arte até a ciência. Sua elevada dureza, suas ótimas propriedades ópticas e as diferentes composições que pode apresentar faz com que esse material seja estudado e utilizado há milhares de anos. Por outro lado, o vidro é um material isolante, que apresenta baixa condutividade térmica e elétrica. Para que seja possível que este material conduza eletricidade, frequentemente são adicionadas cargas ou filmes poliméricos a ele, o que acaba por mudar suas propriedades iniciais. Já o óxido de grafeno é um material condutor, de escala nanométrica e que pode ser obtido a partir de um dos materiais mais abundantes na face da Terra: a grafite. Devido à sua constituição de apenas uma camada de átomos, é um material que, quando em forma de filme e concentrações pequenas, é transparente, apresentando um potencial para ser usado na superfície de vidros e, assim, conferir características condutoras ao produto formado. O presente trabalho visa a obtenção e caracterização de filmes de óxido de grafeno, depositados, em diferentes concentrações, nas superfícies de lâminas de vidro a partir de uma solução deste em água. O óxido de grafeno, obtido através do método de Hummers modificado, é adicionado à superfície do vidro na forma de solução aquosa por dois métodos distintos. Cada amostra foi posteriormente seca a diferentes temperaturas e sua microestrutura observada em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura. Mesmo possuindo algumas impurezas, devido ao fato de a área de trabalho não ser completamente estéril, é possível observar a formação do filme desejado, ainda que ele seja bastante suscetível a riscos.

ABSTRACT

The glass is an extremely versatile material that is present in many fields, from arts to science. Its high hardness, great optical properties and different compositions capability are the reasons why it has been studied and used for thousands of years. On the other hand, glass is an insulating material that presents low thermal and electrical conductivity. For it to be possible to conduct electricity, charges or polymeric films are frequently added, which ends up by changing the glass initial properties. On the other hand, the graphene oxide (GO) is a nanometric scale conductive material that can be obtained from one of the most abundant materials on Earth: the graphite. Due to its constitution of a layer of atoms, it is a material that, when in film form and low concentrations, is transparent, having a potential application in the surface of glasses, giving conductive characteristics to the formed product. This work aims to obtain and characterize graphene oxide films laid up, in different concentrations, on a glass surface using water as solvent. The GO, obtained from a modified Hummers method, is deposited on the glass' surface, as an aqueous solution, by two different methods. Each sample is then dried in different temperatures and its microstructure is observed in an optical microscope and SED. Even though several impurities were observed, due to the fact that the laboratory was not a sterile area, it is possible to observe the formation of the desired film, though it is sensitive to risks.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - GRAFENO COMO BLOCO BÁSICO DE CONSTRUÇÃO PARA MATERIAIS DE OUTRAS DIMENSIONALIDADES, COMO O FULERENO (ESQ.), OS NANOTUBOS DE CARBONO (CENTRO) E A GRAFITA (DIR.). ^[7]	15
FIGURA 2 - DIFERENTES ALÓTROPOS DO CARBONO. ^[12]	16
FIGURA 3 - ESQUEMA DA ESTRUTURA DA GRAFITE. ^[11]	17
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO GRAFENO.	18
FIGURA 5 - GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM SER ENCONTRADOS NO GO: A) CARBONILA; B) HIDROXILA; C) CARBOXILA; D) EPÓXI.	20
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GO PROPOSTA POR LERF-KLINOWSKI E COLABORADORES	21
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GO PROPOSTA POR DÉKÁNY.	21
FIGURA 8 - ETAPAS DE FABRICAÇÃO DO GRAFENO PELO MÉTODO CVD: A) E B) FORMAÇÃO DO FILME METÁLICO SOBRE O SUPORTE; C) AQUECIMENTO DO SUPORTE, QUE É COLOCADO EM CONTATO A UMA MISTURA DE HIDROCARBONETOS; D) DISSOLUÇÃO DO CARBONO NO FILME METÁLICO, FORMANDO SOLUÇÃO SÓLIDA; E) RESFRIAMENTO LENTO E PRECIPITAÇÃO DO FILME DE GRAFENO; F) REMOÇÃO DO FILME DE GRAFENO APÓS RESFRIAMENTO RÁPIDO. ^[10]	24
FIGURA 9 - ESQUEMA DO MÉTODO DE CRESCIMENTO EPITAXIAL EM SUBSTRATO DE SiC, ONDE O CARBETO DE SILÍCIO É AQUECIDO, SUBLIMANDO O SILÍCIO PRESENTE NELE E FORMANDO UMA CAMADA RICA EM CARBONO, QUE SE REARRANJA FORMANDO GRAFENO.	25
FIGURA 10 - MÉTODOS TOP-DOWN PARA A PRODUÇÃO DE GRAFENO OU GRAFENO MODIFICADO.	26
FIGURA 11 - ESQUEMA GERAL DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DA GRAFITA ATÉ A OBTENÇÃO DO RGO PELO MÉTODO DE HUMMERS.	29
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO). ^[6]	30
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO). ^[6]	30
FIGURA 14 - FOTOGRAFIA DO GO APÓS OBTENÇÃO PELO MÉTODO DE HUMMERS E LIOFILIZAÇÃO.	33
FIGURA 15 - FOTOGRAFIA DAS TRÊS DIFERENTES SOLUÇÕES DE GO E ÁGUA DESTILADA. DA ESQUERDA PARA A DIREITA: A) 1g/L, B) 0,50g/L E C) 0,25g/L, RESPECTIVAMENTE.	34
FIGURA 16 - APARELHAGEM DE ULTRASSOM UTILIZADA PARA SEPARAÇÃO MECÂNICA DAS FOLHAS DE GO.	34
FIGURA 17 - FOTOGRAFIAS DA CAIXA DAS LÂMINAS UTILIZADAS PARA DEPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES.	35
FIGURA 18 - SOLUÇÕES DEPOSITADAS ATRAVÉS DO MÉTODO A EM LÂMINAS DE VIDRO A) ANTES DA SECAGEM; B) APÓS A SECAGEM.	36
FIGURA 19 - SOLUÇÕES DEPOSITADAS ATRAVÉS DO MÉTODO B EM LÂMINAS DE VIDRO.	37
FIGURA 20 - CURVA OBTIDA POR TGA PARA A GRAFITA E MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO. ^[12]	38
FIGURA 21 - IMAGENS OBTIDAS EM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AUMENTO DE 50x. DA ESQUERDA PARA A DIREITA, IMAGENS DO LIMITE DA GOTAS COM O VIDRO, DA REGIÃO PERIFÉRICA DA GOTAS PARA O CENTRO DELAS E DO CENTRO DE CADA GOTAS, RESPECTIVAMENTE.	41
FIGURA 22 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DE UMA LÂMINA DE MICROSCÓPIA SEM DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO DE GO. AUMENTOS DE 5.000x, 10.000x E 20.000x.	42
FIGURA 23 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 1g/L DE GO. AUMENTOS DE 200x, 2.500x, 10.000x E 20.000x.	43
FIGURA 24 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 0,50g/L DE GO. AUMENTOS DE 600x, 5.000x, 10.000x E 40.000x.	44
FIGURA 25 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 0,25g/L DE GO. AUMENTOS DE 500x, 5.000x E 20.000x.	45
FIGURA 26 - CURVA DA ANÁLISE DE DRX REALIZADA COM UMA AMOSTRA OBTIDA ATRAVÉS DO MÉTODO A.	46
FIGURA 27 - IMAGENS OBTIDAS EM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AUMENTO DE 50x DAS AMOSTRAS PREPARADAS ATRAVÉS DO MÉTODO B, COM CONCENTRAÇÕES IGUAIS A A) 1g/L; B) 0,50g/L E C) 0,25g/L.	48
FIGURA 28 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 1g/L DE GO. AUMENTOS DE 500x, 5.000x, 10.000x E 20.000x.	49
FIGURA 29 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 0,50g/L DE GO. AUMENTOS DE 500x, 5.000x E 10.000x.	51
FIGURA 30 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV A PARTIR DA AMOSTRA COM SOLUÇÃO DE 0,25g/L DE GO. AUMENTOS DE 500x, 5.000x, 10.000x E 20.000x.	52
FIGURA 31 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV PARA A AMOSTRA 1 COM AUMENTOS DE 5.000x, 10.000x E 20.000x.	54

FIGURA 32 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV PARA A AMOSTRA 2 COM AUMENTOS DE 257X, 5.000X E 16.000X.....	55
FIGURA 33 - IMAGENS OBTIDAS NO MEV PARA A AMOSTRA 3 COM AUMENTOS DE 5.000X E 20.000X.....	56
FIGURA 34 - RISCOS FEITOS NA AMOSTRA OBSERVADOS NO MEV COM AUMENTO DE 8.000X E 30.000X, RESPECTIVAMENTE.....	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DE PROCESSOS <i>BOTTOM-UP</i> PARA SÍNTESE DE GRAFENO.	23
TABELA 2 - VARIAÇÕES DE ALGUNS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE GO A PARTIR DA GRAFITA.	31

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	8
1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica.....	13
2.1 Vidro e suas propriedades	13
2.2 Materiais a base de Carbono	14
2.3 Alotropias do Carbono.....	15
2.4 Grafite	16
2.5 Grafeno	17
2.5.1 Aplicações para o grafeno.....	19
2.6 Óxido de grafeno (GO)	19
2.6.1 Aplicações para o GO.....	22
2.7 Obtenção do grafeno	22
2.7.1 Processos <i>bottom-up</i>	23
2.7.1.1 Deposição química por vapor (CVD).....	24
2.7.1.2 Crescimento epitaxial em substrato.....	24
2.7.2 Processos <i>top-down</i>.....	25
2.7.2.1 Esfoliação mecânica	26
2.7.2.2 Esfoliação química	27
2.7.2.2.1 Método de Brodie.....	27
2.7.2.2.2 Método de Staudenmaier	28
2.7.2.2.3 Método de Hummers e Offeman	28
3. Materiais e Métodos	32
3.1 Obtenção do GO.....	32
3.2 Preparação das soluções.....	33
3.3 Preparação das lâminas	35
3.4 Análise a olho nu	38
3.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	38
3.6 Difração de Raios-X.....	39
4. Resultados e discussão	40
4.1 Método A	40
4.1.1 Análise a olho nu.....	40
4.1.2 Análise no Microscópio Óptico.....	40
4.1.3 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	42
4.1.3.1 Solução de 1g/L.....	42
4.1.3.2 Solução de 0,50g/L	44
4.1.3.3 Solução de 0,25g/L	45
4.1.4 Difração de Raios-X (DRX).....	46

4.2 Método B - Tipo 1.....	47
4.2.1 Análise a olho nu.....	47
4.2.2 Análise no Microscópio Óptico.....	47
4.2.3 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	48
4.2.3.1 Solução de 1g/L.....	48
4.2.3.2 Solução de 0,50g/L.....	50
4.2.3.3 Solução de 0,25g/L.....	52
4.3 Método B - tipos 2 e 3.....	53
4.3.1 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	53
4.4 Suscetibilidade a riscos	56
5. Conclusões	58
BIBLIOGRAFIA	59

1. Introdução

O vidro é um material extremamente versátil e que é utilizado em áreas que vão desde as mais cotidianas, como a utilização em janelas de casas, mais nobres como no setor de arte, caso dos mosaicos, e tecnológicas, evidenciado pelas lentes em telescópios. Tal versatilidade se dá devido ao fato de existirem diversas combinações de elementos e compostos que podem gerar vidros.^[1,2]

No geral, vidros são materiais que apresentam uma elevada dureza, elevada temperatura de amolecimento e baixa condutividade elétrica a baixas temperaturas, pois em sua estrutura não estão presentes elétrons livres. Eles também apresentam uma baixa densidade em relação a materiais cerâmicos e baixo coeficiente de expansão térmica, resultando em uma baixa condutividade térmica. Para que se possa trabalhar com vidros como condutores, frequentemente são adicionados filmes de materiais que apresentam essa propriedade entre camadas de vidros ou em sua superfície, o que muitas vezes modifica as propriedades ópticas do material, fazendo com que seja importante procurar alternativas que interfiram o mínimo possível nas propriedades do vidro. Uma dessas alternativas pode vir a ser o grafeno que, por ser composto de apenas uma camada de átomos de carbono, é um material nanotecnológico transparente e que conduz eletricidade.^[2]

O estudo da nanotecnologia compreende o desenvolvimento e a construção de estruturas a partir dos átomos, existindo diversas técnicas e ferramentas para promover e amplificar a capacidade de manipulá-los nas quantidades e combinações desejadas, como a microscopia eletrônica de alta resolução, a espectroscopia e espalhamento da luz visível.^[3]

No caso da engenharia de materiais, as nanoestruturas de carbono possuem um papel de destaque, pois apresentam uma grande variedade estrutural, conferindo propriedades diversas e fazendo com que possam ser aplicadas em diferentes áreas, desde aditivos de materiais cerâmicos e marcadores fluorescentes até biosensores para diagnósticos e dispositivos eletrônicos.^[4,5]

O presente trabalho apresentará uma revisão das propriedades do vidro e do grafeno, métodos de obtenção deste e apresentará os resultados preliminares de experimentos de deposição de filmes óxido de grafeno em superfícies de placas de vidro e sua posterior caracterização, visando proporcionar um caráter condutor ao produto resultante.

O objetivo mais amplo desta linha de pesquisa é desenvolver um procedimento experimentar que permita a obtenção de filmes estáveis de óxido de grafeno em amplas superfícies de vidro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidro e suas propriedades

Os primeiros registros de vidros datam de antes de 4000 a.C., quando o povo fenício fez uma fogueira na areia da praia, sobre a qual apoiaram blocos de nitrato de sódio. A combinação de areia, nitrato e da alta temperatura do fogo fez com que se originasse o vidro. Desde então, o material foi aperfeiçoado, tendo sido utilizado em instrumentos cortantes, flechas, ornamentos, passando por lentes, recipientes para armazenamento e proteção, como é o caso de garrafas de vidro e janelas.^[1,2,8]

Todas essas diferentes aplicações são possíveis devido ao fato de o vidro ser um material que, antes de ser resfriado, é facilmente moldável, podendo assumir diversas formas. Isso, combinado com a vasta faixa de composição química do vidro e sua alta dureza, possibilita que o material seja utilizado em diferentes campos do cotidiano.^[1,2]

A definição de vidro não é das mais simples de ser feita. Ele é um sólido amorfo, pois não possui simetria de longo alcance, sendo muitas vezes referido como um líquido super resfriado, o que pode causar estranhamento, uma vez que líquidos fluem quando sujeitos a forças moderadas, o que não é o caso do vidro. Existem diversas definições de vidro. O dicionário diz que é uma "substância dura, frágil, comumente transparente, de brilho especial, insolúvel em quase todos os meios conhecidos e fusível a elevada temperatura, formada pela combinação de sílica com soda e pequenas quantidades de outras bases, e fabricada em fornos". A definição tecnológica diz que os vidros são materiais obtidos por resfriamento rápido de uma massa fundida, impedindo sua cristalização, o que não está totalmente correto, pois nem sempre é necessário um resfriamento rápido para que se obtenha o material, a cristalização vem da própria característica estrutural do vidro. Por fim, a definição mais moderna e bastante aceita para este tipo de material foi proposta por Shelby, que diz que o vidro é um sólido amorfo que exibe uma região de comportamento de transição vítreo e que

não apresenta, em longas distâncias atômicas, qualquer estrutura atômica periódica.^[1,9,23]

Os vidros que serão utilizados neste trabalho são vidros do tipo sodo-cálcicos, que apresentam em sua composição, além de cerca de 72% de sílica (SiO_2), entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio (CaO) e entre 12 a 17% de um óxido alcalino, normalmente óxido de sódio (Na_2O), além de outros óxidos. Este tipo de vidro apresenta uma elevada dureza, elevada temperatura de amolecimento, baixa condutividade térmica a baixa temperatura e boa estabilidade química, com exceção de quando são expostos a bases fortes a quente ou a ácido fluorídrico (HF), a qualquer temperatura.^[1,2]

2.2 Materiais à base de Carbono

Os materiais a base de carbono são estudados há muito tempo. Desde a primeira vez que foi citado por Lavoisier, o carbono já mostrava sua versatilidade, sendo descrito tanto na forma de grafite como na forma de diamante. Mais de dois séculos depois, foram descobertas suas outras formas em fulerenos, nanotubos e, por fim, grafeno, que foi observado pela primeira vez em 2004 por cientistas da Universidade de Manchester que, em 2010, receberam o Prêmio Nobel de Física.^[6]

O fulereno, cuja forma mais conhecida é a C₆₀, semelhante a uma bola de futebol, possui uma estrutura zero-dimensional e elevada estabilidade estrutural, sendo necessária uma temperatura de cerca de 1000°C para ser quebrado. Ele apresenta propriedades físicas e químicas de grande interesse tecnológico, já tendo sido encontrado no espaço, sendo a maior molécula já detectada por um telescópio da NASA.^[7]

Já os nanotubos de carbono são estruturas cristalinas unidimensionais, que podem ser formadas a partir de uma folha de grafeno, sendo que a forma como esta folha é enrolada influencia em grande parte das suas propriedades. Os nanotubos de carbono, devido à sua estrutura unidimensional, são ótimos emissores de elétrons, possuem ótima resistência à tensão, sendo 50 vezes mais resistentes que o aço, apresentam uma excelente resistência à compressão na direção axial e flexibilidade na direção radial, além de serem um material extremamente leve. Tais propriedades dão aos nanotubos de carbono a vantagem de ser extremamente versátil, podendo ser

utilizados na indústria civil, em coletes à prova de balas e até em projetos aeroespaciais.^[7]

O grafeno, por sua vez, é o nome dado à monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional, a partir da qual é possível montar materiais com outras dimensionalidades, como o fulereno e os nanotubos de carbono, como mostra a Figura 1.

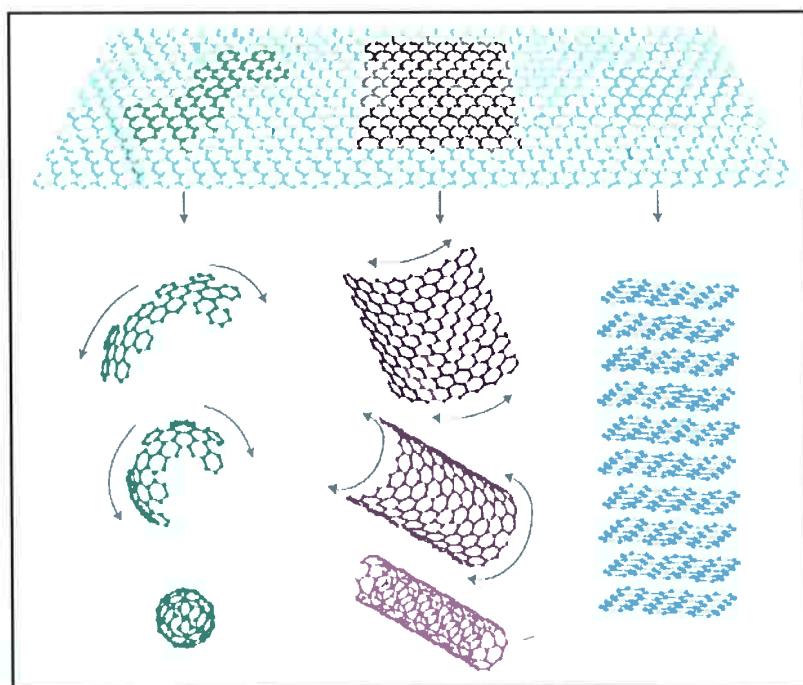


Figura 1 - grafeno como bloco básico de construção para materiais de outras dimensionalidades, como o fulereno (esq.), os nanotubos de carbono (centro) e a grafita (dir.).^[7]

2.3 Alotropias do Carbono

A allotropia caracteriza a capacidade de alguns elementos químicos de se apresentarem em formas cristalinas diversas, cada uma com propriedades químicas e físicas diferentes e específicas. No caso do carbono, esse fenômeno se dá devido à sua capacidade de hibridização que, por sua vez, é consequência do número de átomos vizinhos ao átomo de carbono que está sendo analisado. No caso de 2 átomos vizinhos, o carbono assume uma hibridização sp para conseguir ligar-se de forma estável a esses dois átomos, o que resulta em estruturas do tipo cadeia. Para 3 átomos vizinhos, ele assume a hibridização sp^2 , resultando em estruturas planares, o que permite o transporte de elétrons entre os átomos. Já para 4 átomos vizinhos, se observa a hibridização sp^3 , que forma arranjos tetraédricos, como é o caso do diamante, e que,

por sua vez, não permite o transporte de elétrons, não proporcionando um caráter condutor ao material. A Figura 2 apresenta algumas das estruturas alotrópicas do carbono.^[12,13]

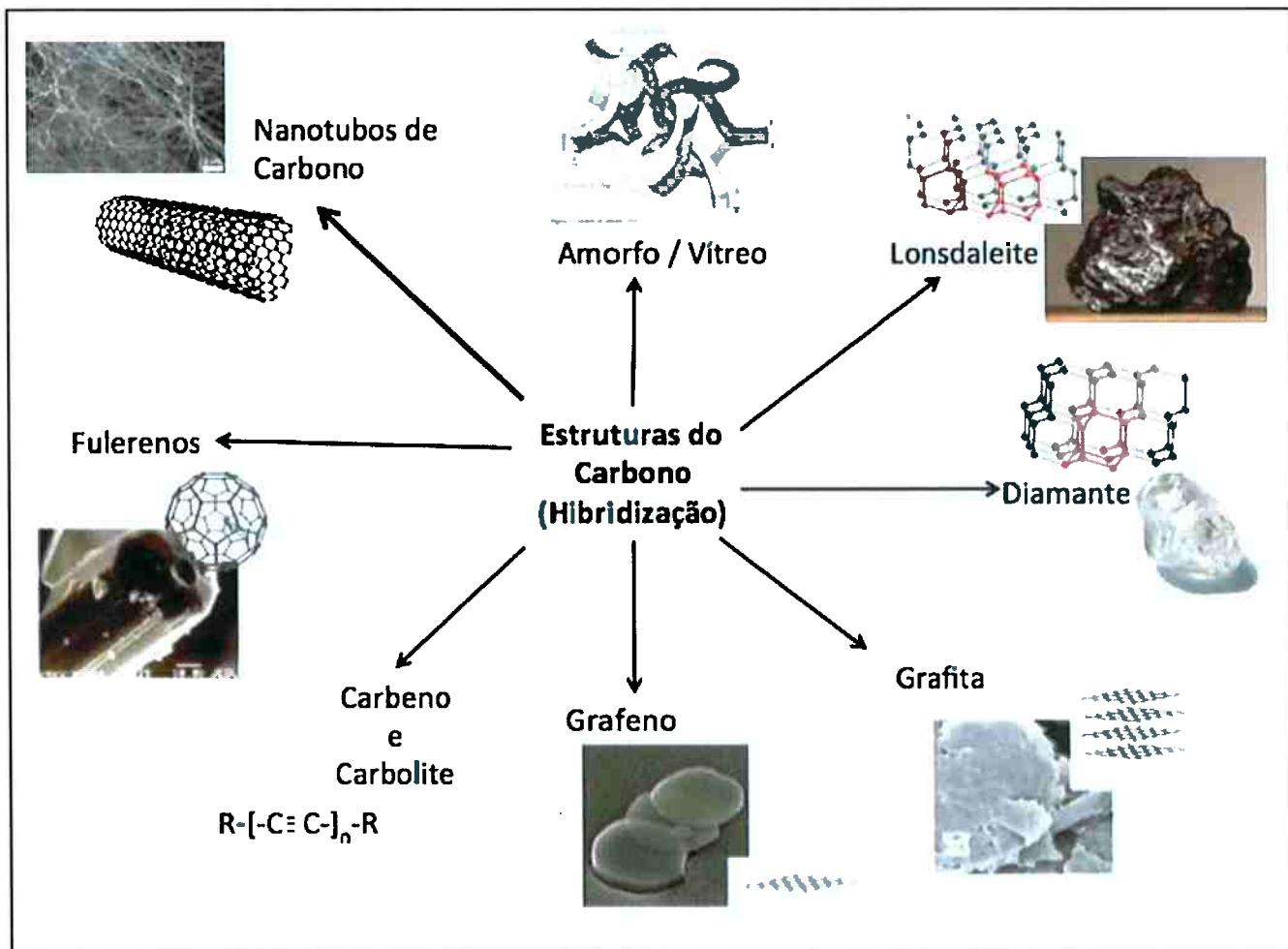


Figura 2 - Diferentes alótropos do carbono.^[12]

2.4 Grafite

O termo grafite é derivado da palavra “graphein”, que significa escrever. É um material que apresenta propriedades únicas, principalmente se analisada sua estrutura básica, uma única camada de sua estrutura lamelar. Na década de 1940, análises teóricas já sugeriam que, se obtida uma camada da grafite de forma isolada, ela apresentaria uma excelente condutividade elétrica.^[7]

A grafite (ou grafita) é um mineral cinza metálico encontrado naturalmente em forma de flocos ou em pó. É uma das formas na qual o carbono se apresenta na natureza, assim como o diamante, e está disposto na forma de cristais hexagonais e

estrutura em camadas. Essa estrutura consiste no empilhamento de camadas planares dentro da qual cada átomo de C tem três vizinhos próximos, como mostra a Figura 3.^[11]

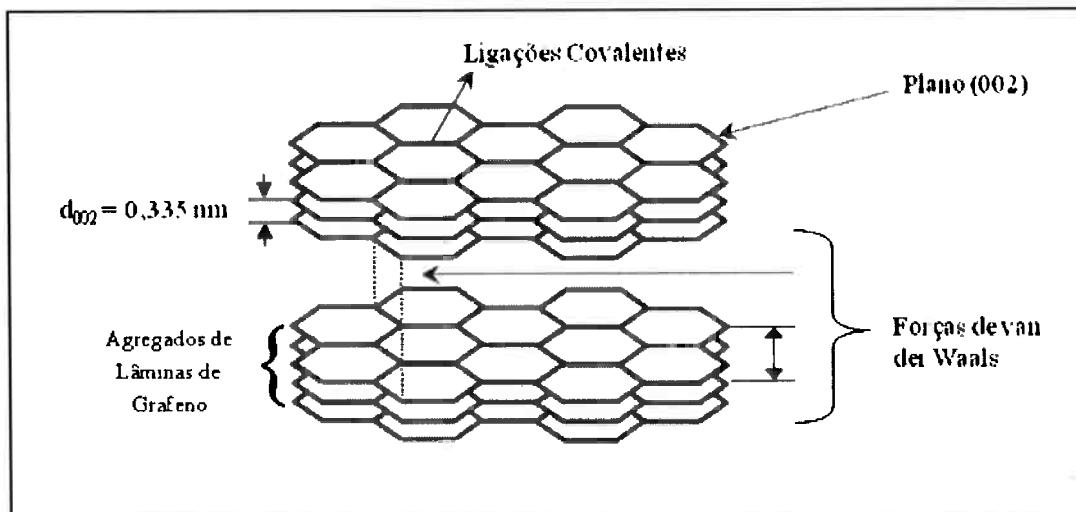


Figura 3 - Esquema da estrutura da grafite.^[11]

Como pode ser visto na Figura 3, a grafita é composta por folhas bidimensionais chamadas de grafeno que, por sua vez, são formadas por carbonos em sua hibridização sp^2 , ligados covalentemente de modo hexagonal. Essas lâminas se mantêm unidas através de Forças de van der Waals. A estrutura da grafita lhe confere ótimas propriedades lubrificantes, por causa das fracas ligações entre as lâminas de grafeno, que facilitam o escorregamento entre elas, resistência a altas temperaturas e ótima condutividade térmica e elétrica, graças às ligações π , que pode ser comparada à de um condutor metálico quando medida paralelamente aos planos e à de um semicondutor, quando medida perpendicularmente a eles. O interesse industrial nesse material vem crescendo bastante por se tratar da fonte mais abundante e menos custosa para obtenção de grafeno.^[11,12]

2.5 Grafeno

Os professores Andre Geim e Konstantin Novoselov investigaram em sua forma bidimensional as monocamadas da estrutura da grafita isoladamente, até então não exploradas, e demonstraram que filmes ultrafinos deste e de outros materiais podiam ser obtidos. Isto fez com que se iniciasse uma busca para que fossem produzidos os primeiros equipamentos eletrônicos feitos a partir de uma única camada de grafeno. Foi observado que os portadores de carga de grafeno possuem alta mobilidade mesmo à

temperatura ambiente. Este trabalho rendeu aos pesquisadores o Prêmio Nobel de Física em 2010 e fez com que as pesquisas envolvendo o grafeno se intensificassem, pois ficou demonstrado o interesse comercial nesse material de estrutura bidimensional e excelentes propriedades, tais como uma condutividade elétrica que se compara à do cobre e condutividade térmica, dureza e resistência superiores a todos os outros materiais existentes, além de poder ser esticado em até 25% de seu comprimento.^[7,10,11,12,14]

Como dito anteriormente, o grafeno corresponde a uma única folha da estrutura da grafita, sendo composto por uma única camada de átomos de carbono de hibridização sp^2 , apresentando anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações σ com três outros átomos de carbono vizinhos, análogo a uma colmeia, criando uma força atômica $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, a ligação mais forte conhecida na natureza. A ligação que proporciona a alta condutividade elétrica do material é a ligação π deslocada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática dessa estrutura.^[6,12]

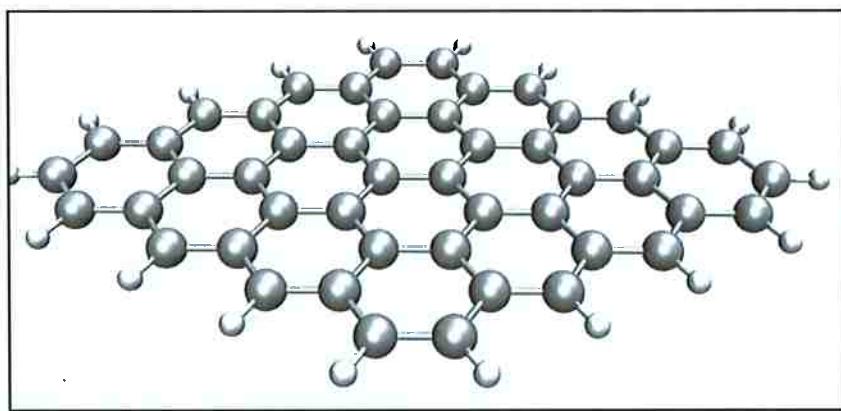


Figura 4 - Representação esquemática da estrutura do grafeno.

Além das excelentes propriedades já citadas, devido à sua estrutura peculiar, o grafeno ainda apresenta alta estabilidade térmica, elevada área superficial, elevada transmitância óptica (absorve apenas 2,3% da luz que incide sobre ele, o que se dá devido ao fato de o material apresentar uma espessura de um átomo), entre outras propriedades.^[6,15]

2.5.1 Aplicações para o grafeno

A elevada condutividade elétrica, combinada com a resistência, a flexibilidade e a transparência do material, tornam o grafeno um material extremamente desejável para aplicações em equipamentos eletrônicos flexíveis, podendo ser usado inclusive em telas *touch*. Por causa de sua elevada mobilidade eletrônica, o grafeno é uma ótima escolha para a concepção de transistores de alta frequência, o que pode acarretar no desenvolvimento de computadores ultra-rápidos. Já foram desenvolvidos compósitos de óxido de grafeno-metal e óxido de grafeno-semicondutor que utilizam o grafeno como suporte para fixar nanopartículas metálicas e/ou semicondutoras, que auxiliam nas reações catalíticas, de modo a melhorar a separação de carga nos semicondutores e a facilitar o transporte de elétrons.^[15]

O grafeno também desempenha um papel relevante como suporte para aumentar a área eletrocatalítica em células de combustível, bem como em outros sistemas de conversão de energia, como baterias de íon-lítio.

Uma grande variedade de aplicações do grafeno parece possível, o que inclui a criação de novos materiais e a fabricação de produtos eletrônicos inovadores, uma vez que ele possui excelentes propriedades elétricas. O grande desafio está no isolamento do grafeno em quantidades para grande produção e a baixo custo para que seja aplicado industrialmente.^[11]

2.6 Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno é um produto proveniente da exfoliação do grafeno devido a reações de oxidação, que gera defeitos na estrutura bidimensional da folha de grafeno, mas mantém sua estabilidade mecânica. Tais defeitos permitem a incorporação de grupos funcionais ao material, tornando possível a interação com materiais orgânicos e inorgânicos. Além disso, o GO é um material eletronicamente híbrido, devido à variação de regiões que contêm ligações σ ou ligações π , o que faz com que o GO possa se caracterizar às vezes como material isolante, às vezes como um semicondutor ou como um semi-metal, o que o torna extremamente versátil e com um alto potencial de aplicação.^[16]

A estrutura do óxido de grafeno não é bem definida, pois pode ser influenciada pelo método de síntese ou pelo grau de oxidação. Por depender do processo de

oxidação, muitos autores defendem que o GO seja um grupo de compostos. No geral, ele é composto por folhas atomicamente finas com dimensões laterais de alguns micrômetros e espessura um pouco maior que a do grafeno. Ele contém ligações de carbono tanto de hibridização sp^2 quanto sp^3 e ainda pode conter alguns grupos funcionais como epóxi, hidroxilas e carbonilas, como mostra a Figura 5.^[16,17]

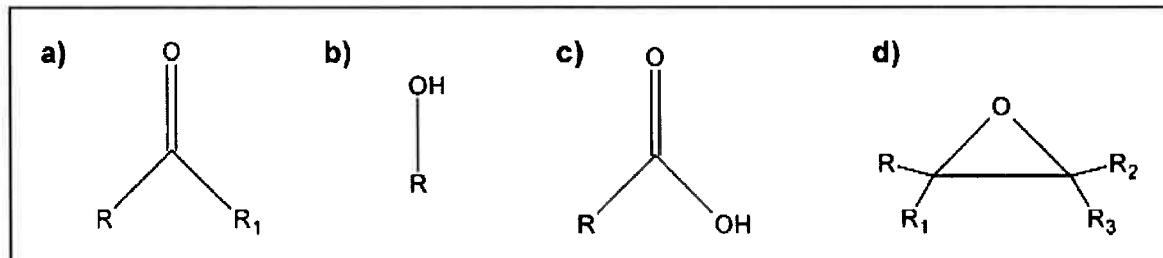


Figura 5 - Grupos funcionais que podem ser encontrados no GO: a) carbonila; b) hidroxila; c) carboxila; d) epóxi.

Existem dois modelos que são considerados como as melhores representações das folhas de GO.

1) Modelo de Lerf-Klinowski: representado na Figura 6, este modelo sugere que o GO é um grafeno funcionalizado com grupos oxigenados, onde hidroxilas e epóxides são os principais grupos presentes na superfície, enquanto que os grupos carboxílicos estão presentes majoritariamente nas bordas das folhas de GO. Lerf ainda afirma que a estrutura do GO pode se apresentar de forma aleatória, envolvendo dois tipos de regiões, cujos tamanhos dependem do grau de oxidação: regiões que contêm anéis aromáticos não oxidados e regiões que onde grupos funcionais contendo oxigênio estão em ambos os lados do plano e nas bordas da folha de GO. Baseado neste modelo, algumas pesquisas sugerem ainda que a distância entre os planos basais pontas da folha, ou seja, quanto maior a distância entre os planos basais antes da oxidação, maior será o caráter hidrofóbico da partícula depois dela.^[16,17,18]

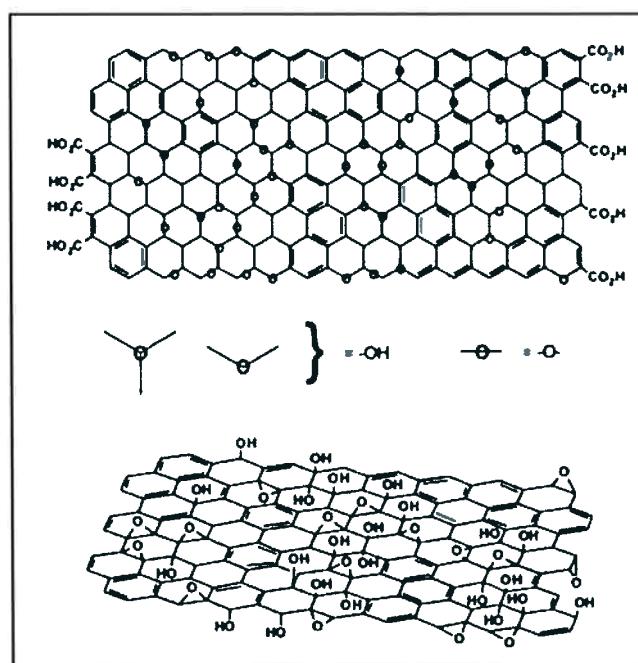


Figura 6 - Representação da estrutura do GO proposta por Leref-Klinowski e colaboradores.

2) Modelo de Dékány: representado na Figura 7, este modelo se difere do de Leref-Klinowski por considerar que a rede estrutural pode ser "ondulada" e apresentar defeitos como buracos.^[16]

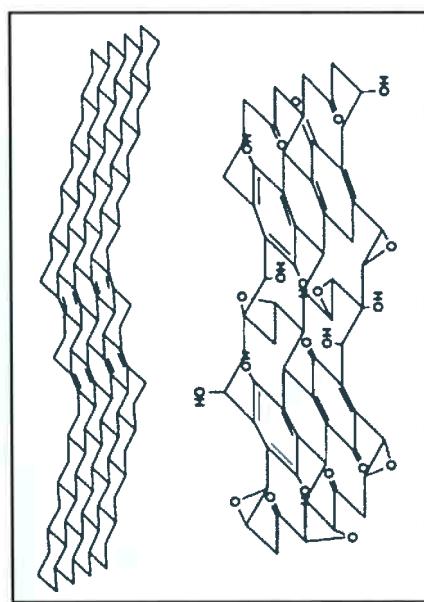


Figura 7 - Representação da estrutura do GO proposta por Dékány.

As propriedades químicas do óxido de grafeno podem ser ajustadas de acordo com a variação da quantidade de oxigênio presente na estrutura, através da redução

desse elemento e, consequentemente, dos grupos funcionais em que ele está presente. A remoção desses grupos funcionais proporciona uma melhora nas ligações π , fazendo com que as características semi-metálicas do grafeno sejam parcialmente restauradas, aumentando a condutividade elétrica do GO, quando comparada ao GO inicial.^[16,17]

O processo de delaminação mecânica das lâminas de grafeno é facilitado pelo processo de oxidação. Quando os grupos funcionais são adicionados ao grafeno através desse processo, os planos da grafita, ligados pelas forças de Van der Waals, se distanciam. Isso se dá devido ao fato de a distância entre os planos ser proporcional à força pela qual eles são ligados. Com o processo de oxidação, a distância entre eles quase dobra, passando de 3,35 Å para 6 Å.

2.6.1 Aplicações para o GO

Como se pode perceber, o GO é um material versátil e, por causa disso, tem atraído atenção em diversas áreas.

Na área de informática, por exemplo, ele pode ser utilizado em memórias do tipo RRAM, podendo substituir em médio prazo memórias como SSD e HD. Já na área da saúde, esse material pode atuar como purificador de água, além de ser utilizado em biossensores e antibactericidas. Em relação à área de energia, baterias mais eficientes e o armazenamento de hidrogênio estão sendo testados utilizando GO e estão gerando bons resultados. Por fim, o GO pode ser utilizado como intermediário à obtenção de rGO, ou óxido de grafeno reduzido. O rGO é um grafeno que possui alguns defeitos em sua estrutura mas, se na utilização à qual for destinado, o grafeno puder apresentar alguns defeitos, o uso do rGO se torna um processo viável.^[15,17]

Os meios de obtenção de GO e de rGO serão tratados a seguir.

2.7 Obtenção do grafeno

A produção do grafeno é atribuída a diversos métodos, como por deposição química de vapor (CVD), por meio de esfoliação mecânica da grafite ou por crescimento epitaxial em substratos. Com a possibilidade de obtenção por diferentes modos, o principal desafio na síntese do grafeno se tornou obter grandes quantidades deste material com o menor custo possível e com qualidade estrutural adequada às diferentes

aplicações. Para produzir grafeno em larga escala, atualmente o método mais utilizado é o da redução do óxido de grafeno a partir da grafita.^[10,12]

As rotas de produção do grafeno incluem dois tipos de processo: o processo *bottom-up* e o processo *top-down*.

2.7.1 Processos *bottom-up*

Estão relacionados à síntese do material, onde o grafeno pode ser sintetizado a partir de diferentes métodos, como a deposição química de vapor (CVD), o crescimento epitaxial em substrato isolante, redução de CO e descarga de arco. Os métodos que apresentam um melhor produto da reação, ou seja, um grafeno livre de defeitos, e que são normalmente utilizados para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas são o CVD e o crescimento epitaxial, que serão tratados com mais detalhes a seguir. Tais métodos possuem a desvantagem de não apresentarem capacidade de produzir grafeno em larga escala não sendo, portanto, favoráveis à síntese de nanocompósitos poliméricos, que necessitam uma grande quantidade de lâminas de grafeno para sua obtenção. A Tabela 1 apresenta algumas características das rotas *bottom-up*.^[10,12]

Tabela 1 - Características de processos *bottom-up* para síntese de grafeno.^[12]

Método	Espessura	Comprimento	Vantagens	Desvantagens
CVD	Poucas camadas	cm	Grande comprimento; alta qualidade	Baixa produção
Descarga de arco	Monocamada, bicamada e poucas camadas	Entre 100nm e alguns μm	Produção de ~10g/h	Impurezas carbonáceas
Crescimento epitaxial em SiC	Poucas camadas	Até cm	Grande área de grafeno puro	Baixa produção
Descompactação de NTC	Múltiplas camadas	Alguns μm	Tamanho controlado de acordo com os NTC de partida	Matéria prima cara; grafeno oxidado
Redução de CO	Múltiplas camadas	Até μm	Folhas sem oxidação	Contaminação com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{S}$

2.7.1.1 Deposição química por vapor (CVD)

No CVD os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato aquecido. O processo consiste na deposição de um material sólido sobre um substrato, comumente aquecido para que se promova a reação de decomposição. A vantagem desta técnica está em produzir uma ampla variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos. Ela também apresenta um alto controle de estequiometria dos filmes produzidos, além de baixo custo de equipamento e operação. Nesse método, os parâmetros que devem ser controlados são a pressão na câmara e a temperatura do substrato.^[19]

O método CVD é uma escolha alternativa às outras formas de obtenção de grafeno, uma vez que não precisa de tratamentos posteriores e que produz amostras de tamanhos maiores. A Figura 8 apresenta um esquema desse método, onde um suporte com um filme fino metálico é utilizado como catalisador. Neste caso, podem ser usados filmes de níquel, cobre e cobalto, por exemplo.^[3]

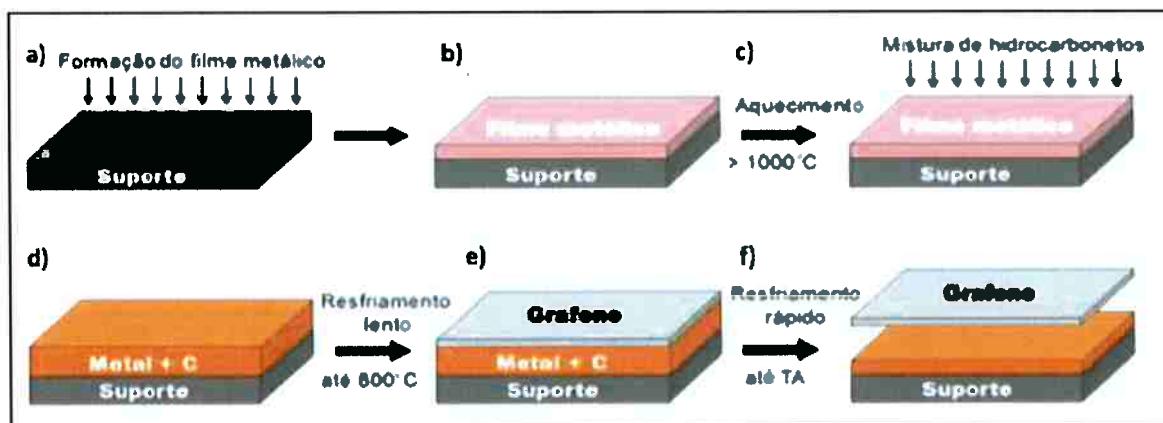


Figura 8 - Etapas de fabricação do grafeno pelo método CVD: a) e b) formação do filme metálico sobre o suporte; c) aquecimento do suporte, que é colocado em contato a uma mistura de hidrocarbonetos; d) dissolução do carbono no filme metálico, formando solução sólida; e) resfriamento lento e precipitação do filme de grafeno; f) remoção do filme de grafeno após resfriamento rápido.^[10]

2.7.1.2 Crescimento epitaxial em substrato

O crescimento epitaxial em substrato consiste na obtenção de uma fina camada monocristalina sobre um substrato monocristalino que vai se compor de acordo com a estrutura e a orientação cristalina do substrato utilizado. Esta técnica é considerada promissora na síntese de grafeno devido ao fato de ele possuir elevada mobilidade de

elétrons. O substrato mais utilizado nesse método é o carbeto de silício (SiC), mas também utiliza-se o carbeto de titânio (TiC) e de tântalo (TaC).^[10]

O método consiste do seguinte processo: o SiC é aquecido até a temperatura de 1300°C sob vácuo. A essa temperatura, os átomos de silício sublimam, enriquecendo a superfície do substrato de carbono. Os átomos de carbono presentes na superfície começam a se rearranjar de acordo com a estrutura cristalina do substrato, formando o grafeno. É necessário tomar um cuidado especial com o controle das condições de sublimação para que se obtenha uma maior monitorização da espessura das camadas produzidas, para que elas sejam de boa qualidade. A Figura 9 mostra como o crescimento epitaxial em substrato funciona.

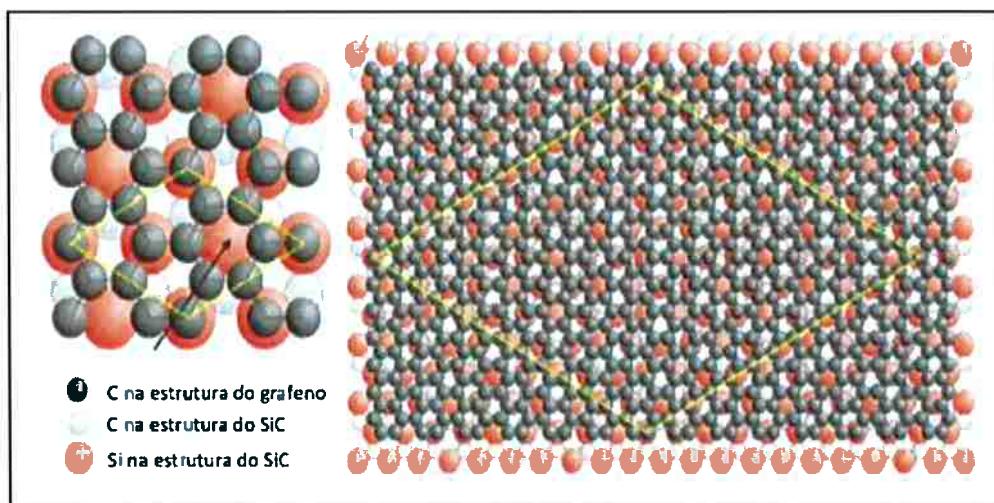


Figura 9 - Esquema do método de crescimento epitaxial em substrato de SiC, onde o carbeto de silício é aquecido, sublimando o silício presente nele e formando uma camada rica em carbono, que se rearranja formando grafeno.

2.7.2 Processos top-down

Os processos *top-down* para obtenção de grafeno são caracterizados pela fragmentação da grafita ou de compostos derivados dela (GO ou fluoreto de grafite) até que se obtenha a escala desejada. Os métodos que utilizam esse processo têm a vantagem de partir de um material de baixo custo, como é o caso da grafita, além de ser possível uma produção em larga escala, o que é interessante para a aplicação em nanocompósitos poliméricos. A desvantagem desses processos é que frequentemente o produto obtido não possui uma qualidade tão elevada quando comparados àqueles

obtidos por processos *bottom-up*, muitas vezes apresentando defeitos e impurezas em sua estrutura. A Figura 10 apresenta um diagrama com as principais rotas de produção *top-down* de grafeno ou grafeno modificado a partir da grafite ou do óxido de grafite.^[10,12]



Figura 10 - Métodos *top-down* para a produção de grafeno ou grafeno modificado.

2.7.2.1 Esfoliação mecânica

A síntese por esfoliação mecânica é pouco eficiente e envolve a retirada de camadas de um cristal de grafite utilizando uma fita adesiva como atuante de esfoliação mecânica. Através de repetitivos movimentos de "cola e descola", essas camadas vão sendo retiradas. A energia de interação entre as camadas de grafeno na estrutura da grafita é da ordem de grandeza das forças de Van der Waals, que é considerada fraca e que pode ser facilmente quebrada com o uso da fita para deslocar as camadas. Após essa primeira parte, é realizada uma compressão na fita adesiva contra um suporte de dióxido de silício (SiO_2) para que as camadas sejam transferidas para esse suporte.^[10,20]

Existem versões mais avançadas dessa técnica que utilizam um microscópio de força atômica, que contém uma mola previamente calibrada para controlar a pressão e a força de cisalhamento na esfoliação da grafite.^[20]

A grande vantagem do método de esfoliação mecânica é que ele possibilita escolher a localização de deposição do grafeno, por outro lado, ele pode deixar resíduos de cola da fita adesiva na amostra, sendo muitas vezes necessária uma etapa de tratamento térmico de redução para remover resíduos orgânicos.^[10,20]

2.7.2.2 *Esfoliação química*

A esfoliação química enfraquece as forças de Van der Waals através da inserção de reagentes no espaço entre as camadas. O consumo desses reagentes promove uma sobrepressão com formação de gases, o que provoca um rompimento parcial das ligações $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, o que gera uma rede sp^2-sp^3 , que possui menor estabilidade. A desvantagem desse método é a modificação química que ocorre na estrutura da grafite. Como resultado, o GO mostra diferentes propriedades eletrônicas se comparadas às do grafeno obtido por esfoliação mecânica ou processos *bottom-up*. É necessária uma etapa de tratamento de redução química posterior para tentar recuperar as propriedades do grafeno.^[20]

Os métodos mais comuns de síntese do óxido de grafeno são o de Brodie, de Staudenmaier e de Hummers, a partir dos quais óxido de grafite é obtido e posteriormente esfoliado quimicamente para que se obtenha óxido de grafeno. A seguir, uma breve descrição desses métodos.

2.7.2.2.1 *Método de Brodie*

B. C. Brodie realizou pela primeira vez a síntese do óxido de grafeno há mais de 150 anos, após colocar flocos de grafite em solução oxidante de cloreto de potássio e ácido nítrico diversas vezes. Ele observou que o material formado era composto de carbono, hidrogênio e oxigênio, com uma massa global maior que a quantidade de grafita inicial e que contínuos procedimentos oxidantes aumentavam a porcentagem de oxigênio, até um limite de quatro reações consecutivas. Ele também observou que o material podia ser disperso em água, mas não em meio ácido, e que ao aquecer esse material a uma temperatura de 220°C, suas composição era alterada.^[10,12,16]

O método de Brodie consiste em adicionar a uma porção de grafita e de clorato de potássio, cujo peso é três vezes maior que da grafita, ácido nítrico fumegante em quantidade suficiente para que a mistura fique fluida. O recipiente onde a mistura está é

então colocado em banho-maria num período de 3 a 4 dias a uma temperatura de 60°C para que os vapores amarelos (NO_2 e N_2O_4) deixem de ser emitidos. A substância é então lavada por decantação, ficando praticamente livre de ácidos e sais. A secagem é realizada em banho-maria e o processo de oxidação repetido até que nenhuma modificação seja mais observada (o que ocorre após o quarto ciclo de oxidação). A substância é então seca em vácuo a 100°C.^[7]

O método de Brodie sofreu algumas alterações com o passar dos anos.

2.7.2.2.2 Método de Staudenmaier

O método de Staudenmaier é uma variação do método de Brodie onde, para aumentar o grau de oxidação, ácido sulfúrico concentrado é adicionado à mistura de grafite e ácido nítrico, juntamente com o clorato de potássio, que foi adicionado em várias alíquotas no decorrer da reação. Nesse método, é utilizada uma quantidade de cloreto cerca de 10 vezes maior que a quantidade de grafite. O resultado desse método é um GO altamente oxidado em um única etapa, não sendo mais necessário realizar consecutivas reações de oxidação para se alcançar um alto teor de oxigênio.^[7,12,16]

2.7.2.2.3 Método de Hummers e Offeman

Após 60 anos do método desenvolvido por Staudenmaier, Hummers e Offeman desenvolveram um novo método, utilizando ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio, ausente de água, conseguindo níveis de oxidação parecidos aos métodos descritos anteriormente. Esse método é o mais utilizado até hoje, por ser o mais rápido (dura menos de 2h), ser realizado a temperaturas menores que 45°C e ser o mais seguro entre os três citados, pois não libera ClO_2 , um gás tóxico e explosivo. Além dos agentes químicos utilizados no processo de síntese, foi percebido que o tamanho de grão utilizado na reação influenciava o tamanho do floco/folha de GO e, assim, também pode ser considerado como um parâmetro de síntese.^[7,10,12,16]

O método de Hummers foi o método escolhido para a realização do presente trabalho e as etapas de seu processo estão representadas na Figura 11.

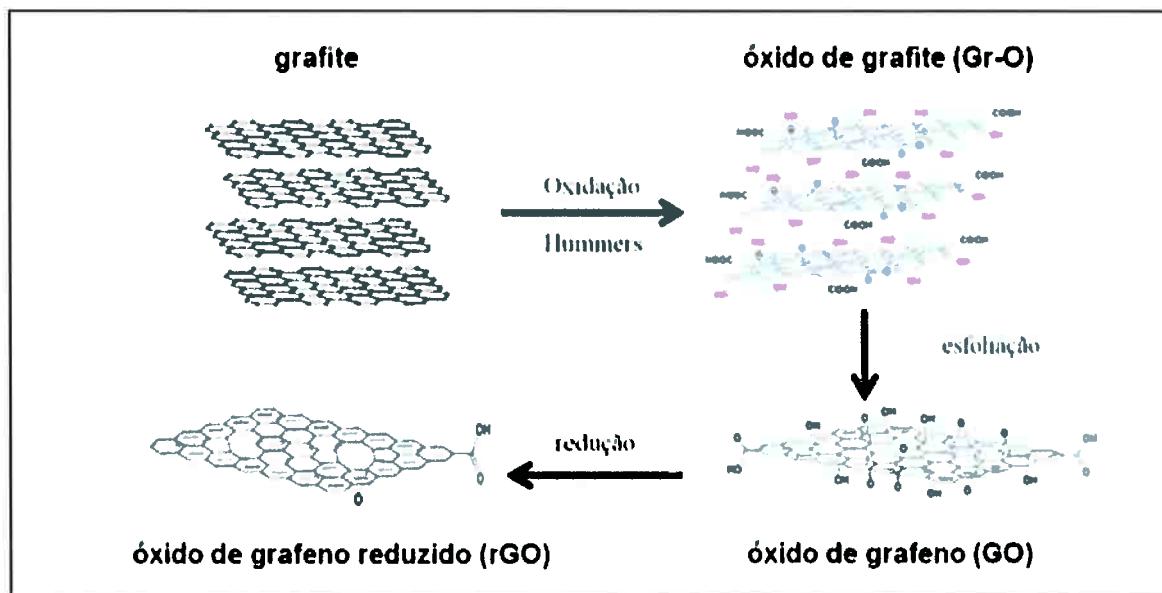
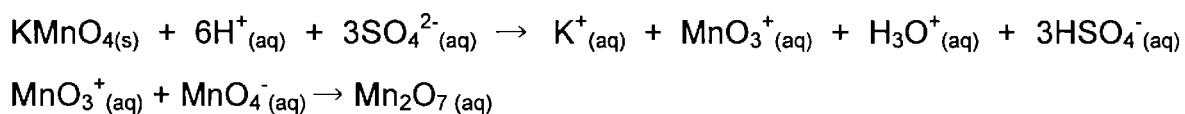


Figura 11 - Esquema geral do processo de oxidação da grafita até a obtenção do rGO pelo método de Hummers.

Como se pode observar, esse processo se dá através de três etapas distintas:^[6,21,22]

1. Oxidação da grafite: grafite é oxidada através de métodos químicos, tendo como produto o óxido de grafite. Átomos de carbono sp^2 passam a sp^3 e grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas são adicionados à estrutura. Para o método de Hummers, esta etapa consiste na adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e permanganato de potássio ($KMnO_4$), formando óxido de manganês (Mn_2O_7). As seguintes reações são observadas nessa etapa:



Frequentemente são observadas variações nessa etapa envolvendo agentes oxidantes, diferentes proporções, condições de reação e a presença de agentes intercalantes. Tais variações influenciam diretamente o grau de oxidação do GO e o tamanho da folha final obtida. Existe uma diminuição da razão C/O do material.

2. Esfoliação do GO: através de ondas sonoquímicas e de técnicas de micro-ondas, as folhas bidimensionais do Gr-O são separadas, fazendo com que ele

disperse e que o produto consista em dispersões de GO. A Figura 12 representa esquematicamente o óxido de grafeno (GO).

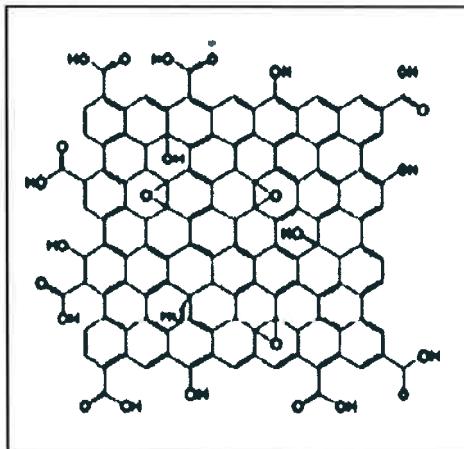


Figura 12 - Representação esquemática do óxido de grafeno (GO).^[6]

3. **Redução do GO:** representado esquematicamente na Figura 12, o GO é composto por folhas de grafita oxidadas e fortemente hidrofílicas. A redução do GO pode ser feita através de esfoliação química, onde se utiliza agentes redutores como o borohidreto de sódio (NaBH_4) e a hidrazina (N_2H_4), o que resulta no óxido de grafeno reduzido (rGO). O rGO pode ser obtido em dispersões, na forma sólida ou na forma de filme. Esta forma do grafeno apresenta um maior número de defeitos na estrutura grafítica, que consistem principalmente em estruturas pentagonais e heptagonais, formando porções de grafeno perfeito (carbonos ligados a outros carbonos com hibridização sp^2) rodeadas de porções defeituosas (carbonos ligados a outros carbonos com hibridização diferente de sp^2). A Figura 13 representa esquematicamente uma folha de rGO.

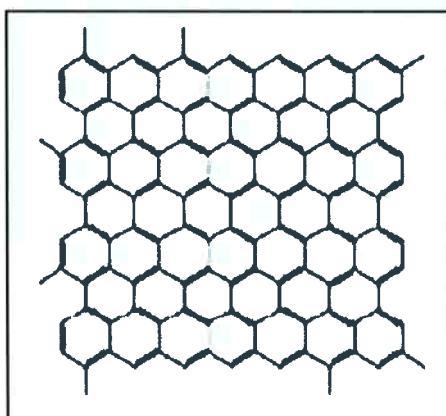


Figura 13 - Representação esquemática do óxido de grafeno reduzido (rGO).^[6]

É importante ressaltar que existem diversas variações quanto aos agentes oxidantes, às suas proporções, à presença de agentes intercalantes e às condições da reação na literatura. Esses são fatores que influenciam diretamente no grau de oxidação do GO e no tamanho das folhas.^[12]

A Tabela 2 apresenta algumas variações das técnicas utilizadas para obtenção do GO a partir da grafita em pó.

Tabela 2 - Variações de alguns métodos de obtenção de GO a partir da grafita.^[12]

Método	Reagentes	Proporção grafita/ácido concentrado	Informação extra
Brodie	HNO ₃ NaClO ₃	10g / 60mL	Lavagem com HCl para remoção dos íons manganês, filtração e secagem
Brodie	HNO ₃ KClO ₃	10g / 200mL	Filtração até pH~7
Hummers	NaNO ₃ H ₂ SO ₄ KMnO ₄ H ₂ O ₂	100g / 2,3L	Filtração; centrifugação e desidratação na presença de P ₂ O ₅ 40°C
Hummers modificado	H ₂ SO ₄ KMnO ₄	5g / 60mL	Filtração e centrifugação
Pré-oxidação + Hummers modificado	NaNO ₃ H ₂ SO ₄ KMnO ₄ H ₂ O ₂	Pré-oxidação: 10g / 30mL Oxidação: 460mL	Lavagem com HCl, diálise até pH~7; GO mantido em suspensão (redução química)

Para o presente trabalho, o método utilizado foi o último da Tabela 2, "Pré-oxidação + Hummers modificado", que será mais detalhado posteriormente.

3. Materiais e Métodos

Para que seja possível criar um filme de GO na superfície de uma placa de vidro, é necessário preparar uma solução desse material para que possa ser depositada na placa. Como o objetivo é a utilização desses filmes em escala industrial, o solvente utilizado foi a água. A solução de água e GO foi posteriormente aplicada na superfície da lâmina, que foi levada ao forno para evaporação do solvente e depois houve a análise para verificar a ocorrência ou não de filme de GO.

A seguir, estão descritos os processos e os materiais utilizados para que se pudesse realizar essa verificação.

3.1 Obtenção do GO

Como falado anteriormente, quando utilizamos o método de Hummers para obtenção de GO, podemos utilizar diferentes proporções de reagentes, agentes oxidantes, etc. Para o presente trabalho, as seguintes etapas foram realizadas:

- Pré-oxidação da grafita, utilizando solução contendo 10g de grafita adicionados a 30mL de H_2SO_4 concentrado (95 – 98% m/m) contendo 5g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e 5g de pentóxido de difósforo (P_4O_{10}), que permaneceu a 80°C durante 6h. Posteriormente, a solução foi filtrada e o sólido lavado até que seu pH ficasse próximo a 7. Após esse procedimento, o material foi seco em estufa a 60°C por 24h.
- Submissão do material obtido ao método de Hummers modificado, adicionando 460mL de H_2SO_4 concentrado e 5g de nitrato de sódio à grafita pré-oxidada agitando o sistema e o mantendo em banho de gelo (5°C) por aproximadamente 15 min. Adição lenta de 30g de permanganato de potássio, mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Após esse período, a solução foi aquecida a 40°C durante 2h.
- Adição de 920mL de água deionizada e agitação da solução por 15 min. Após isso, 50mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados à solução, que permaneceu sob agitação por mais 30 min.
- A suspensão formada foi filtrada em sistema à vácuo, o material retido foi lavado utilizando 1L de HCl, para total remoção dos íons manganês e então submetido

à diálise, utilizando uma membrana de celulose e água deionizada por 4 dias, para neutralização do pH, remoção dos íons sulfato e de outros íons residuais.

- O material foi submetido ao processo de liofilização, para que se obtivesse o pó seco, destinado à caracterização.



Figura 14 - Fotografia do GO após obtenção pelo método de Hummers e liofilização.

É importante ressaltar que, para o presente trabalho, o material utilizado para os experimentos de formação de filme na superfície do vidro foi o GO, não havendo ocorrido a etapa de redução deste para formação de rGO.

3.2 Preparação das soluções

Foram preparadas três soluções de concentrações distintas (1g/L, 0,50g/L e 0,25g/L) de GO em água deionizada, mostradas na Figura 15, para que, posteriormente, fossem depositadas em lâminas para microscopia.

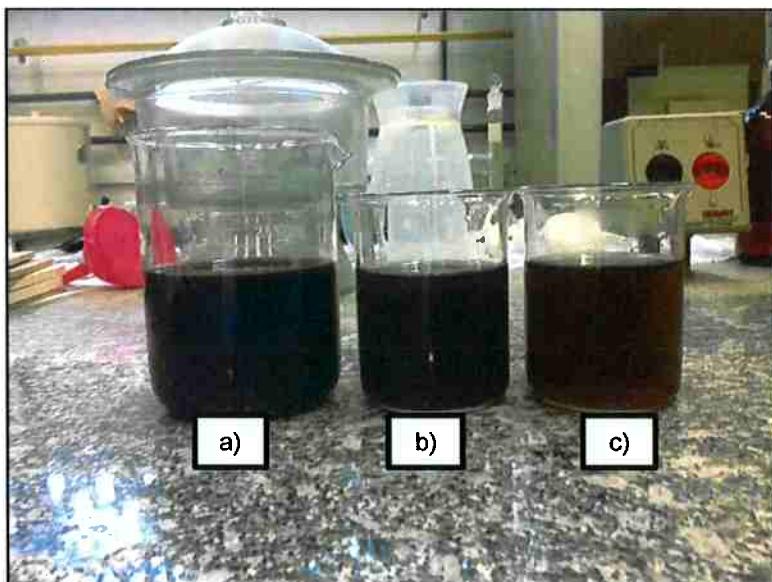


Figura 15 - Fotografia das três diferentes soluções de GO e água destilada. Da esquerda para a direita: a) 1g/L, b) 0,50g/L e c) 0,25g/L, respectivamente.

Após este processo, foi necessário dispersar as soluções mecanicamente, para que as folhas bidimensionais do GO fossem bem separadas, evitando a aglomeração destas e possibilitando a formação de filmes mais uniformes. Para a dispersão mecânica, foi utilizado um aparelho de ultrassom, como mostra a Figura 16.



Figura 16 - Aparelhagem de ultrassom utilizada para separação mecânica das folhas de GO.

Para o ultrassom, cada solução foi exposta durante 15 minutos a uma amplitude de 53%, com pulsação de 2 para 1, ou seja, a cada 2 segundos de emissão de ultrassom, se parava por 1 segundo e outra medida era realizada, para evitar o superaquecimento do aparelho.

3.3 Preparação das lâminas

Lâminas para microscopia não lapidadas foram utilizadas para a deposição das soluções de GO. Cada lâmina de 25x75mm foi cortada em três partes iguais com o auxílio de um cortador de vidro. Após o corte, as lâminas foram limpas através de lavagem com detergente neutro e água deionizada, fervidas durante 30 minutos em água deionizada e, após o resfriamento, foram lavadas com álcool etílico e secas com um secador. A Figura 17 mostra a caixa às quais as lâminas de microscopia pertenciam.



Figura 17 - Fotografias da caixa das lâminas utilizadas para deposição das soluções.

Com as lâminas limpas, as soluções de GO foram depositadas de duas maneiras:

- Método A: uma gota de cada solução foi pingada em uma lâmina já cortada e colocada para secar em forno durante 24h a 120°C. A Figura 18 mostra as lâminas antes de serem levadas ao forno e o resultado da secagem a olho nu.

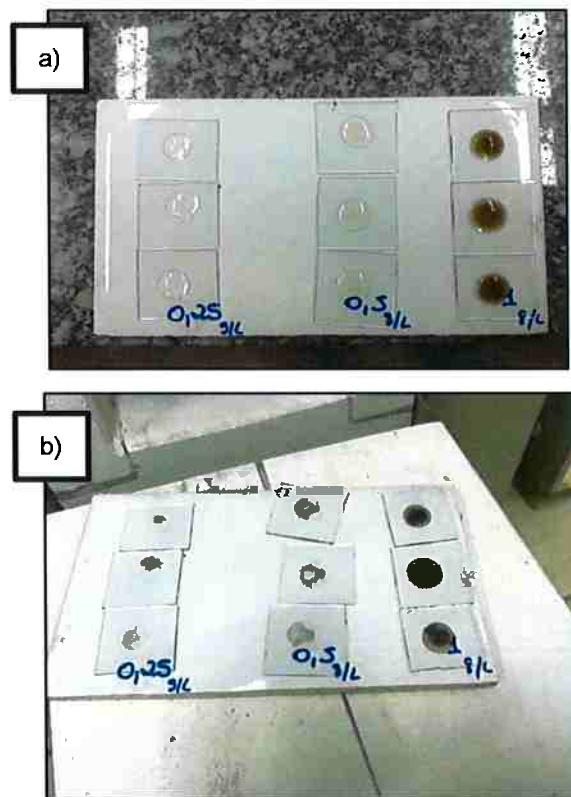


Figura 18 - Soluções depositadas através do Método A em lâminas de vidro a) antes da secagem; b) após a secagem.

- Método B: foi observada a necessidade de desenvolver um outro método de deposição das soluções nas lâminas pois, como se pode observar na Figura 18, o GO concentrou-se no meio da gota, provavelmente devido às tensões superficiais da água e ao fato de o GO ser extremamente fino e leve. Assim, para que a gota se espalhasse melhor na superfície, foi colocada uma lâmina em cima da outra, como mostra a Figura 19.



Figura 19 - Soluções depositadas através do Método B em lâminas de vidro.

As amostras do Método B passaram por 3 diferentes tipos de secagem:

- Tipo 1: 24h a 120°C, temperatura na qual pode se ter certeza de que toda água evaporou. Todas as soluções foram analisadas por este método.
- Tipo 2: 24h a 230°C, temperatura um pouco acima da temperatura de degradação do óxido de grafeno, que é por volta de 240°C. Apenas a solução de concentração 0,5g/L foi analisada.
- Tipo 3: 24h a 350°C, temperatura além da temperatura de degradação do GO. Apenas as soluções de concentrações 0,5g/L e 0,25g/L foram analisadas.

As secagens tipo 2 e tipo 3 foram realizadas a fim de fosse observado se o filme permaneceria na superfície da lâmina ou se ele se degradaria.

A temperatura de degradação do GO é por volta de 250°C, como mostra a Figura 20. Ela foi obtida por análise termogravimétrica (TGA), em atmosfera de nitrogênio, do mesmo material utilizado no presente trabalho, realizada pela mestrandona Maria Anita de Paula Negreti no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.^[12]

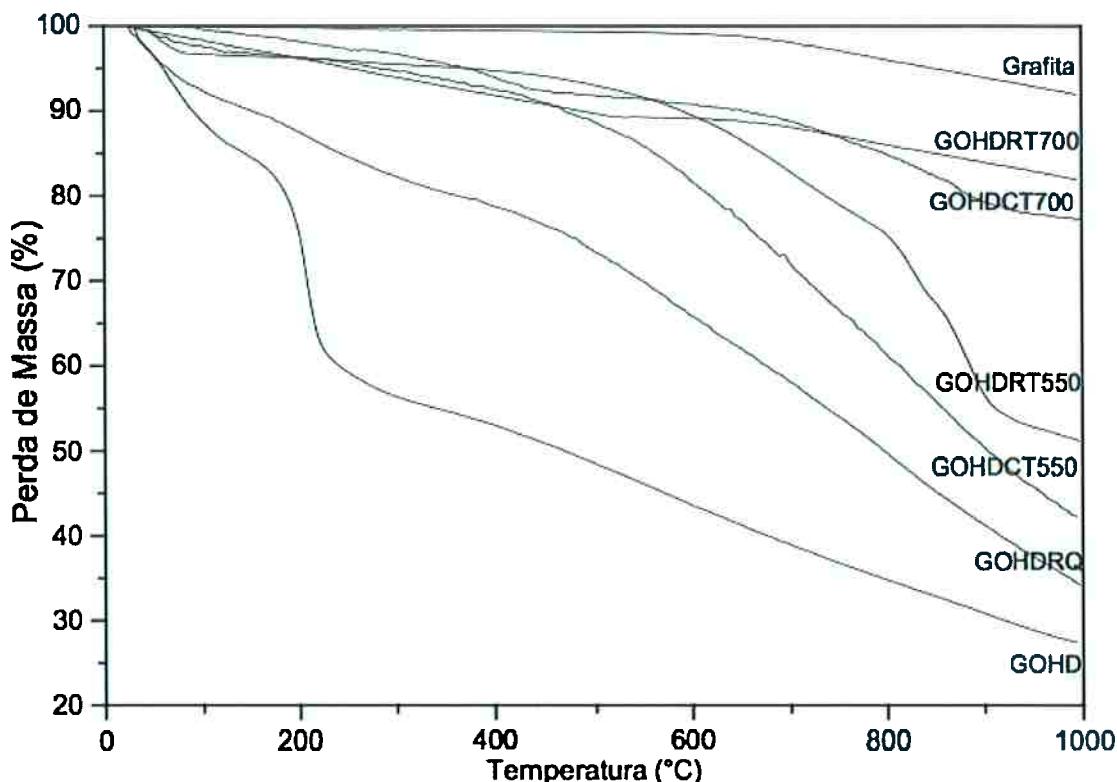


Figura 20 - Curva obtida por TGA para a grafita e materiais obtidos pelo método de Hummers modificado.^[12]

A curva do material utilizado no presente trabalho corresponde à que se encontra mais abaixo na Figura 20, indicada como "GOHD".

Para a caracterização, as amostras utilizadas no presente trabalho foram analisadas em MEV, microscópio óptico e DRX.

3.4 Análise a olho nu

Com o intuito de verificar se houve ou não formação de filme de GO, as amostras foram observadas em microscópio óptico e suas imagens foram analisadas posteriormente.

3.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As amostras para os métodos A e B tipo 1 foram recobertas por uma camada de ouro para que fosse possível observar no MEV se houve ou não formação de filme na superfície das lâminas. Para as amostras do método B tipos 2 e 3, nenhuma foi recoberta com ouro, devido ao fato de o GO ser um material condutor. Caso houvesse a presença de filme, a imagem seria reproduzida no MEV.

3.6 Difração de Raios X

Uma amostra feita a partir do método A foi submetida à análise de DRX a fim de que se identificasse o GO depositado sobre sua superfície.

4. Resultados e discussão

Este capítulo apresentará os resultados e a análise dos ensaios realizados, dividido por método de deposição da solução de GO na superfície da lâmina.

4.1 Método A

4.1.1 Análise a olho nu

Como podemos observar na Figura 18, as amostras obtidas através do Método A apresentam diferentes colorações, devido às diferentes concentrações de GO. Como o objetivo é obter um filme que apresente o mínimo de interferência nas propriedades ópticas do vidro, filmes formados por soluções mais concentradas de GO e, consequentemente, mais escuras, não seriam de interesse do trabalho.

Além disso, devido ao fato de as soluções terem sido aplicadas com um conta-gotas e não terem sido espalhadas posteriormente, a tensão superficial da gota d'água fez com que o soluto se concentrasse no meio da lâmina, não sendo possível uma uniformidade após a secagem da amostra. Também é possível observar que, mesmo com o GO se acumulando no centro da gota, ainda há soluto em toda ela, fenômeno que é melhor visto na amostra de 1g/L.

4.1.2 Análise no Microscópio Óptico

A Figura 21 mostra as imagens obtidas no limite da gota com a superfície, no limite de menor e maior concentração de GO e no centro da gota para todas as soluções (1g/L, 0,50g/L e 0,25g/L). Todas as imagens foram feitas com um aumento de 50x.

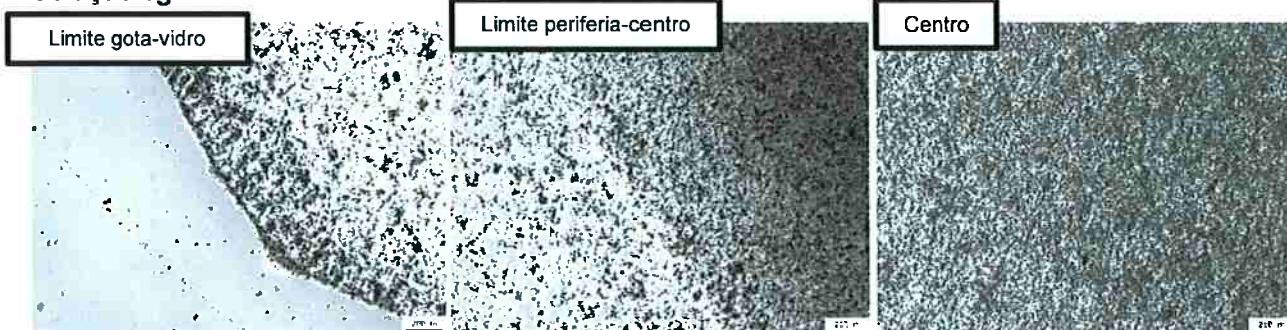
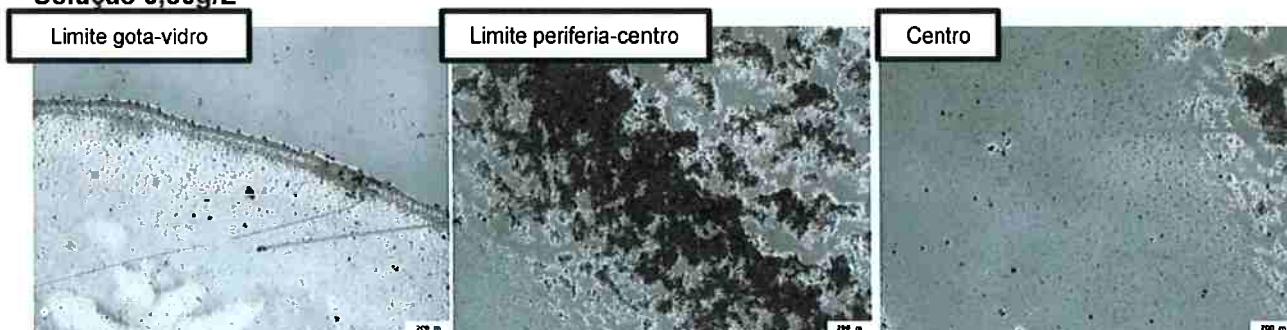
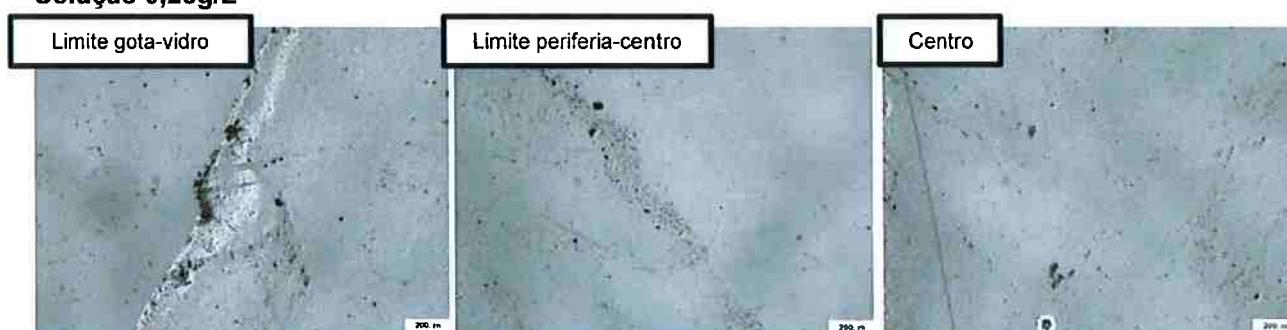
Solução 1g/L**Solução 0,50g/L****Solução 0,25g/L**

Figura 21 - Imagens obtidas em microscópio óptico com aumento de 50x. Da esquerda para a direita, imagens do limite da gota com o vidro, da região periférica da gota para o centro dela e do centro de cada gota, respectivamente.

Nas três soluções é possível observar o que foi descrito na observação a olho nu: não há uma distribuição homogênea de soluto na gota aplicada. Nos limites gota/lâmina há uma concentração maior de GO que na região entre estes limites e os centros das gotas (periferia da gota), fato confirmado pelas regiões mais escuras das fotografias à esquerda.

A diferença de concentração entre a periferia e o centro da gota (imagens centrais) é bem demarcada e, mesmo na solução menos concentrada, é possível

observar que o centro apresenta uma concentração maior de soluto que as outras regiões.

Para a solução de 0,50g/L, na interface periferia/centro da gota é possível observar uma concentração de soluto muito grande e extremamente heterogênea, diferente do observado para as soluções de 1g/L e 0,25g/L. É possível que, durante a separação mecânica pelo ultrassom, as lamelas de GO não tenham sido totalmente separadas, o que pode ter causado esta aglomeração.

4.1.3 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para efeitos de comparação, a Figura 22 apresenta uma lâmina de vidro na qual não foi aplicada nenhuma solução.

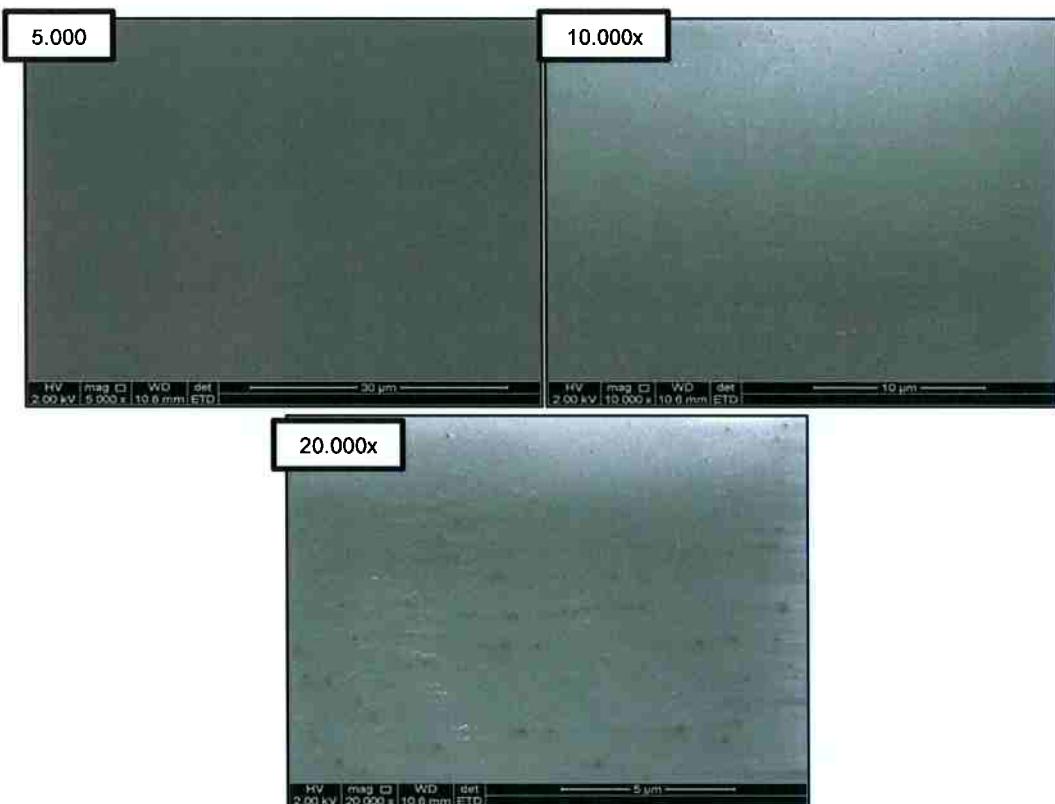


Figura 22 - Imagens obtidas por MEV de uma lâmina de microscopia sem deposição de solução de GO.
Aumentos de 5.000x, 10.000x e 20.000x

4.1.3.1 Solução de 1g/L

A Figura 23 mostra as imagens obtidas no MEV das amostras de maior concentração.

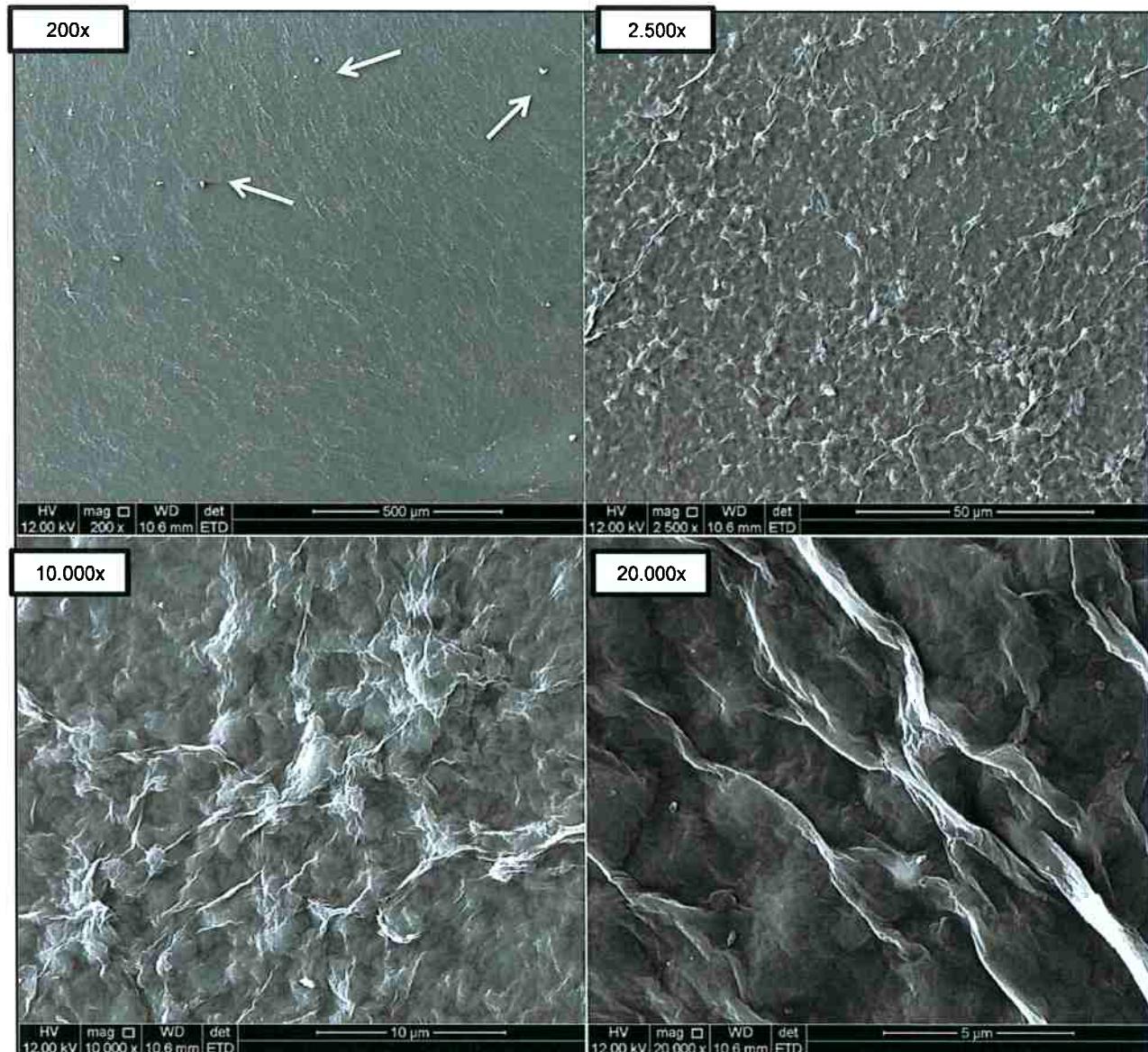


Figura 23 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 1g/L de GO. Aumentos de 200x, 2.500x, 10.000x e 20.000x

Nas imagens obtidas no MEV, especialmente nos maiores aumentos, é possível notar franjas que lembram as de um tecido, evidenciando a formação de um filme. As partes mais claras podem evidenciar tanto aglomerados de GO quanto folhas de GO que estão dispostas em diferentes direções, mas de qualquer maneira é possível notar uma fluidez no filme.

Os pontos brancos, destacados na imagem com aumento de 200x podem ser impurezas, que podem ter aderido à peça enquanto ela era manuseada, pois o

laboratório utilizado em sua confecção é um laboratório de pós cerâmicos, além de a queima das amostras ter sido feita em forno onde outros materiais são processados.

4.1.3.2 Solução de 0,50g/L

A Figura 24 mostra as imagens obtidas no MEV das amostras de concentração 0,50g/L.

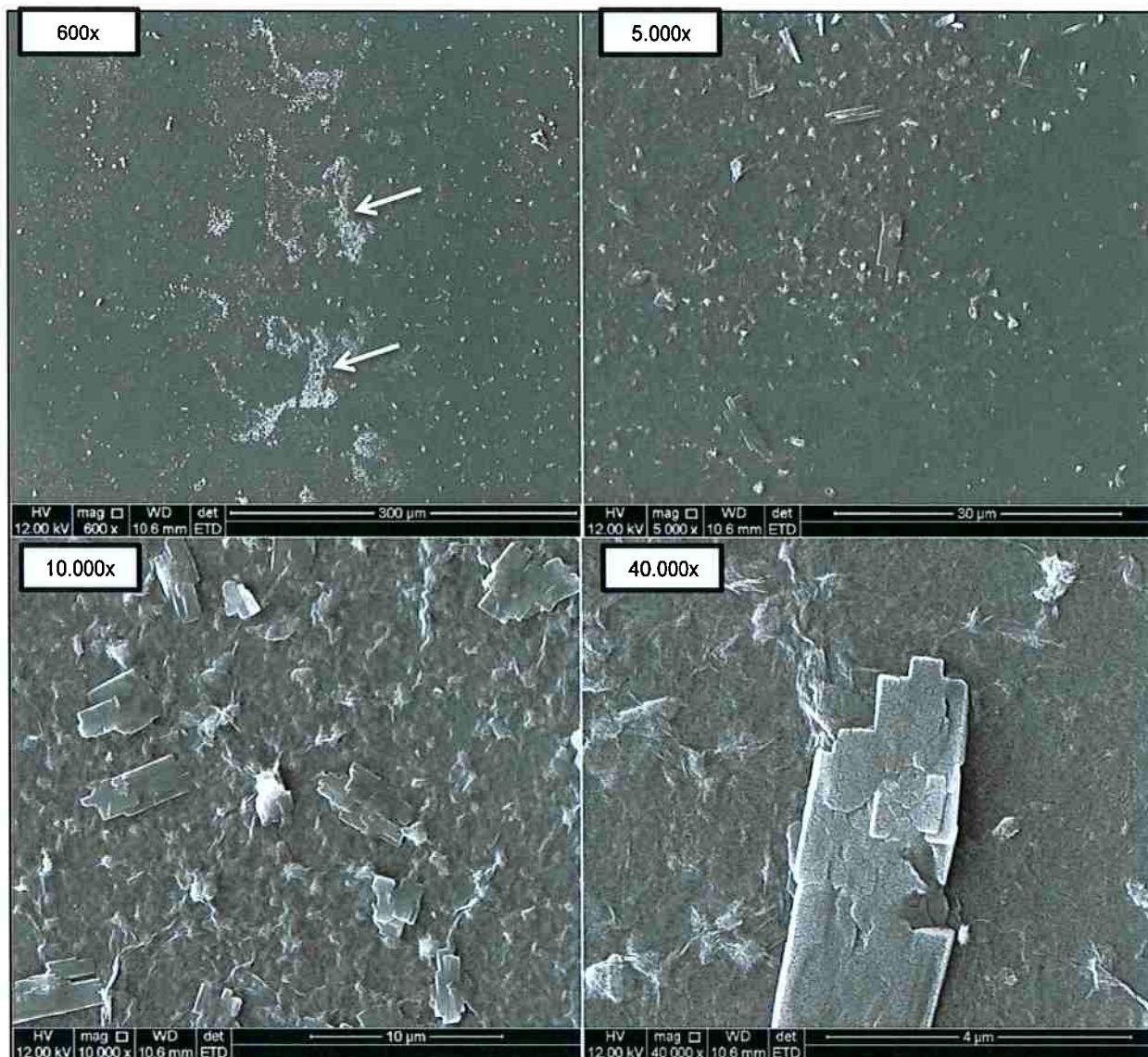


Figura 24 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 0,50g/L de GO. Aumentos de 600x, 5.000x, 10.000x e 40.000x

Para a amostra estudada, assim como na de concentração maior, também é possível notar a formação de franjas, porém com menor amplitude, o que pode indicar a formação de um filme mais homogêneo. Entretanto, na amostra analisada, foi possível

identificar placas que possuem uma dimensão nanométrica, como as observadas nos aumentos de 10.000x e 40.000x, esta última chegando a uma largura de 2 μm e uma espessura visivelmente menor, podendo ser placas de GO que se soltaram do filme.

As impurezas continuam presentes na amostra, o que é evidenciado pelas manchas brancas que compõem a imagem do aumento de 600x.

4.1.3.3 Solução de 0,25g/L

A Figura 25 mostra as imagens obtidas no MEV das amostras de concentração 0,25g/L.

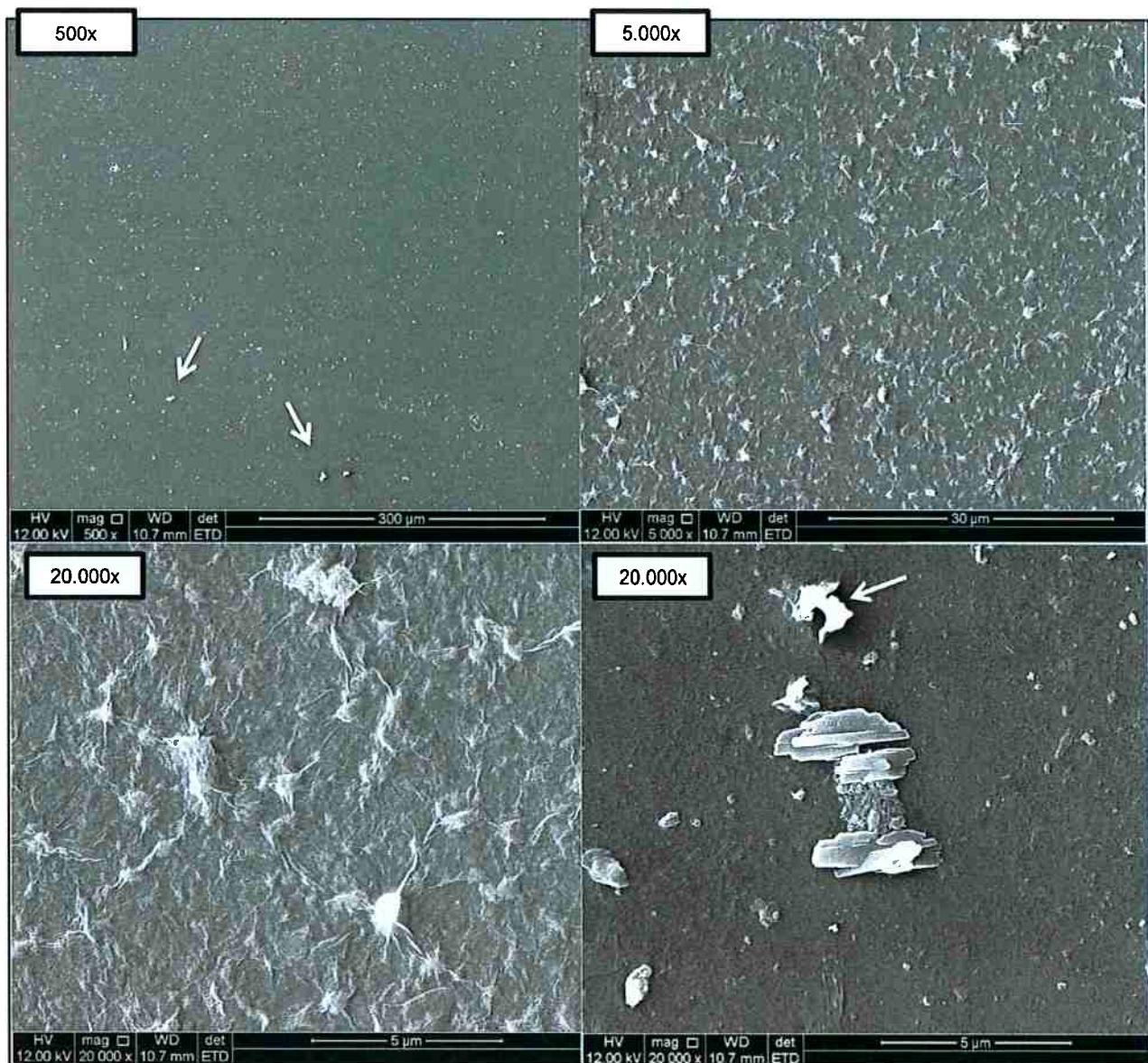


Figura 25 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 0,25g/L de GO. Aumentos de 500x, 5.000x e 20.000x

Na menor concentração que foi estudada, para pequenos aumentos do MEV, como o de 500x, não é possível perceber se houve formação de filme de GO ou não. Porém, com aumentos maiores (5.000 e 20.000x) é possível observar a mesma estrutura de franjas que foi observada nas concentrações anteriores, caracterizando a formação do filme.

As impurezas, indicadas pelas setas brancas, ainda estão presentes e, ao menos na amostra analisada, existiam menos lamelas de grafeno soltas quando comparado à amostra de concentração 0,50g/L.

4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 26 mostra o resultado da análise da amostra no aparelho de DRX.

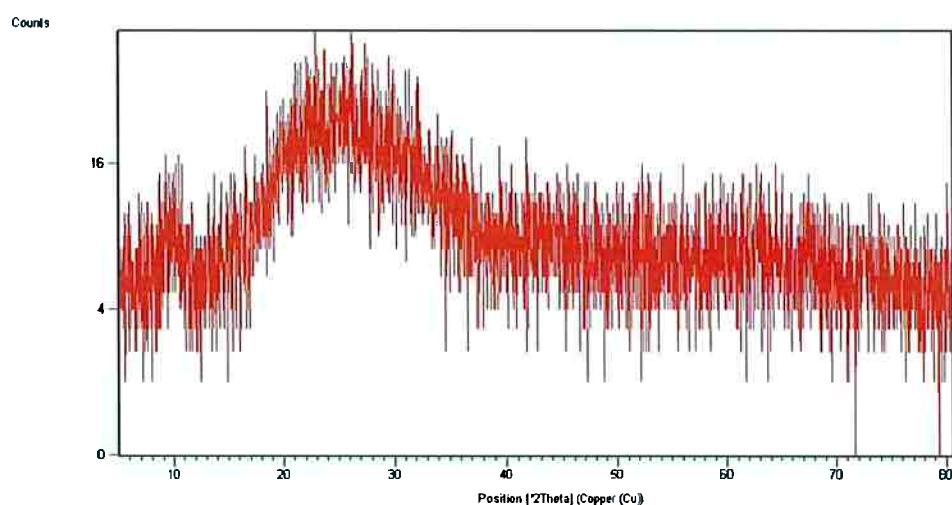


Figura 26 - Curva da análise de DRX realizada com uma amostra obtida através do método A.

A amostra analisada não revelou nenhum pico correspondente ao GO, apenas à lâmina de vidro sodo-cálcico que, por ser amorfia, não apresenta picos de difração bem definidos, porém apresenta essa banda na região $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de que, para o DRX conseguir detectar um filme em uma placa de vidro, o filme necessita ter uma espessura maior, o que não ocorre em filmes de GO, que são de escala nanométrica. Além disso, a DRX só exibiria os pico do material depositado se este fosse cristalino.

4.2 Método B - Tipo 1

Como citado anteriormente, devido ao fato de haverem gradientes de concentração de soluto muito altos nas amostras obtidas através do método A, foi necessário desenvolver um método que espalhasse a solução de maneira uniforme quando esta era depositada na lâmina de vidro originando, assim, o método B.

Com isso, foram repetidas as análises para as amostras obtidas através deste método, cujos resultados são apresentados a seguir.

4.2.1 Análise a olho nu

A Figura 19 mostra as amostras obtidas através do segundo método, sendo possível observar que, diferentemente do método A, não há concentrações de soluto em pontos específicos. Entretanto, assim como no primeiro método, é possível observar a diferença de coloração das soluções, sendo que a amostra que contém a solução de 0,25g/L chega a parecer transparente, enquanto a de 1g/L apresenta uma tonalidade marrom.

4.2.2 Análise no Microscópio Óptico

A Figura 27 apresenta imagens das amostras obtidas em microscópio óptico, com aumento de 50x.

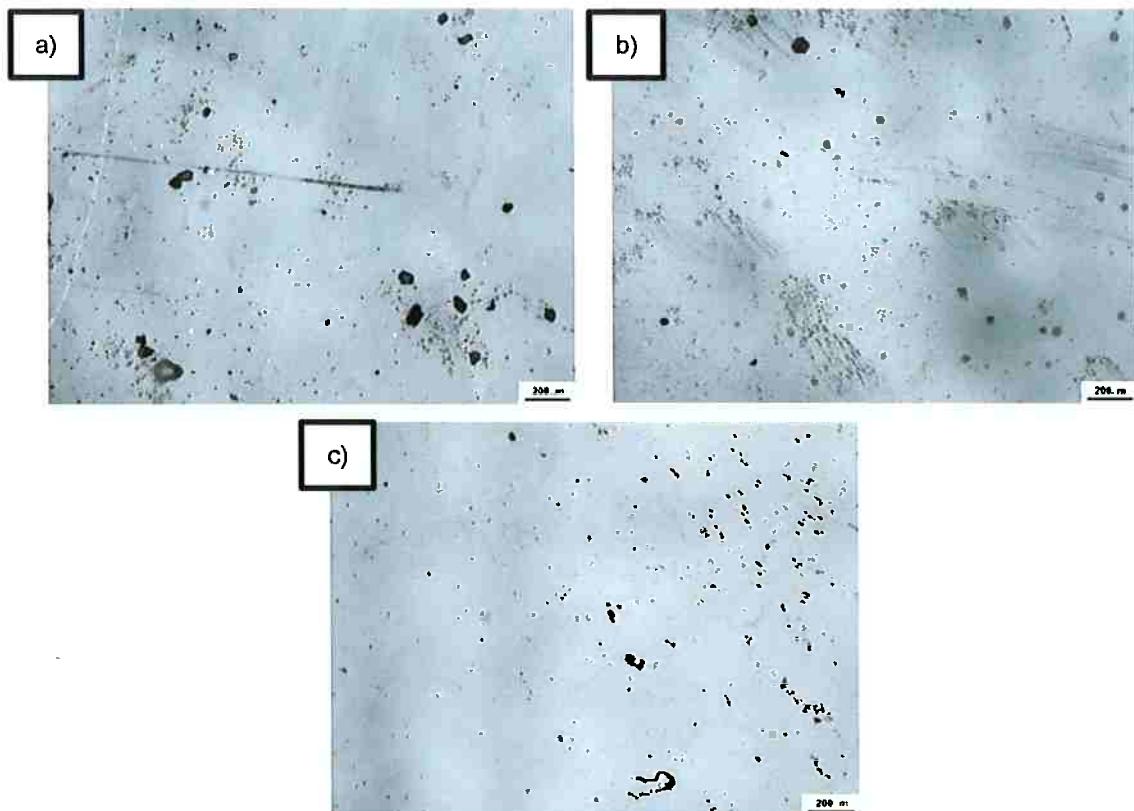


Figura 27 - Imagens obtidas em microscópio óptico com aumento de 50x das amostras preparadas através do método B, com concentrações iguais a a) 1g/L; b) 0,50g/L e c) 0,25g/L.

Comparando as três imagens, é possível observar que todas as amostras apresentam pontos pretos irregulares, o que pode caracterizar aglomerados de GO. Além disso, a amostra que contém a solução de maior concentração apresenta mais pontos escuros que a de concentração mediana que, por sua vez, apresenta mais pontos pretos que a amostra com solução de concentração 0,25g/L, o que reforça tal hipótese.

4.2.3 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

4.2.3.1 Solução de 1g/L

A Figura 28 apresenta as imagens obtidas no MEV das amostras preparadas através do método B com solução de GO de 1g/L.

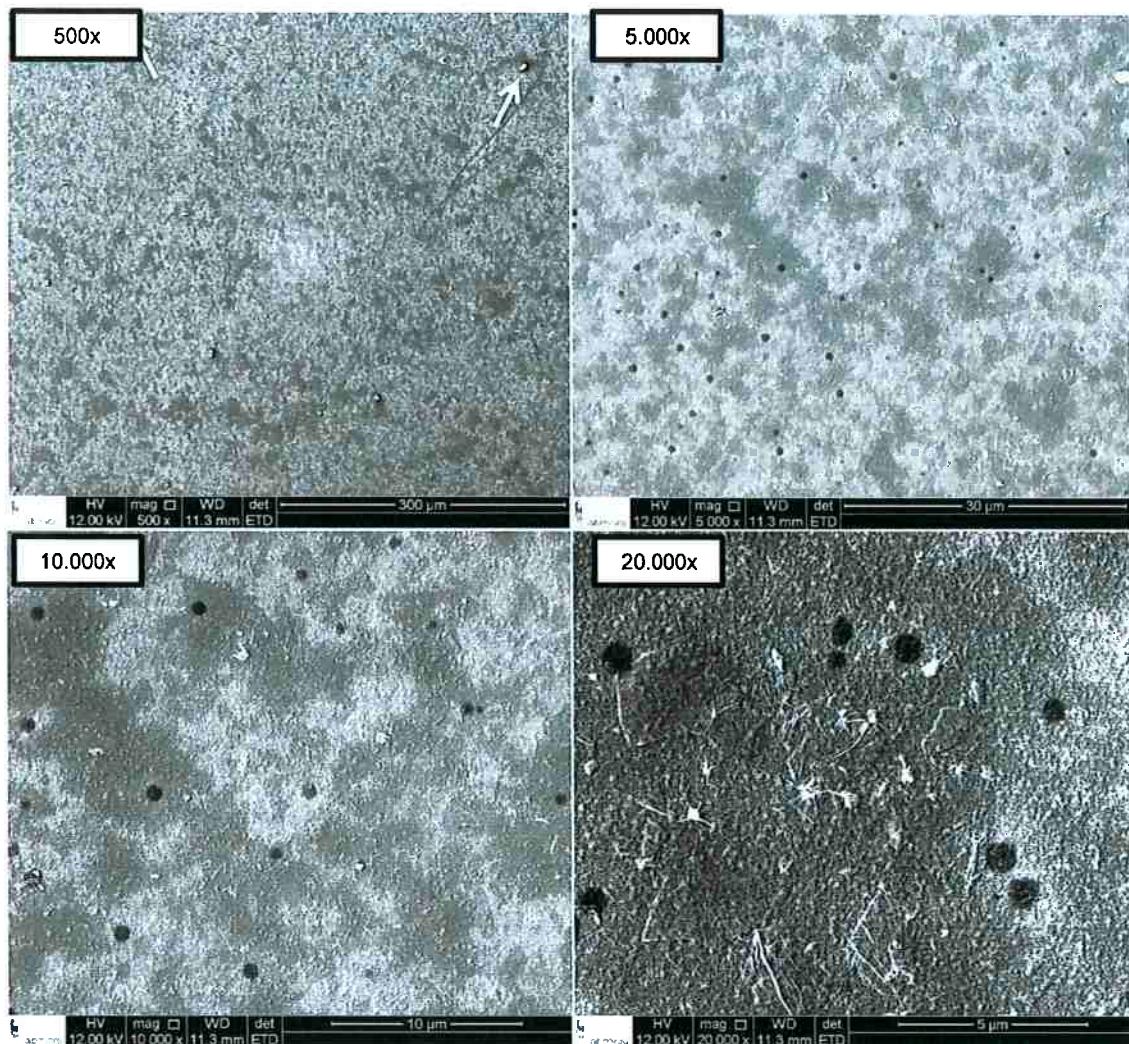


Figura 28 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 1g/L de GO. Aumentos de 500x, 5.000x, 10.000x e 20.000x

Nas imagens apresentadas na Figura 28, se pode notar manchas em toda a área da amostra. É possível que tais manchas sejam devido a concentrações diferentes de GO nas regiões. O vidro sem deposição de GO (Figura 22) apresenta uma coloração escura quando analisada no MEV. Ao se comparar a Figura 28 com as imagens obtidas na Figura 22, podemos concluir que regiões mais escuras apresentam menor concentração de GO e as mais claras uma maior concentração de GO. Impurezas ainda estão presentes, com indicam as setas brancas, porém em menor quantidade quando comparado ao método A.

Na imagem com aumento de 20.000x é possível observar que as franjas características de formação de filme estão presentes, o que indica que o método B também pode ser utilizado para a obtenção deles.

Entretanto, a partir de um aumento de 5.000x nota-se círculos que aparecem ser micro bolhas de ar, pois não apresentam forma irregular. Estas bolhas de ar podem ter se formado quando uma lâmina de vidro foi colocada sobre a outra, não permitindo que o ar escapasse fazendo com que, após a secagem, pequenos círculos sem matéria se formassem na superfície do vidro.

4.2.3.2 Solução de 0,50g/L

A Figura 29 apresenta as imagens obtidas no MEV das amostras preparadas através do método B com solução de GO de 0,50g/L.

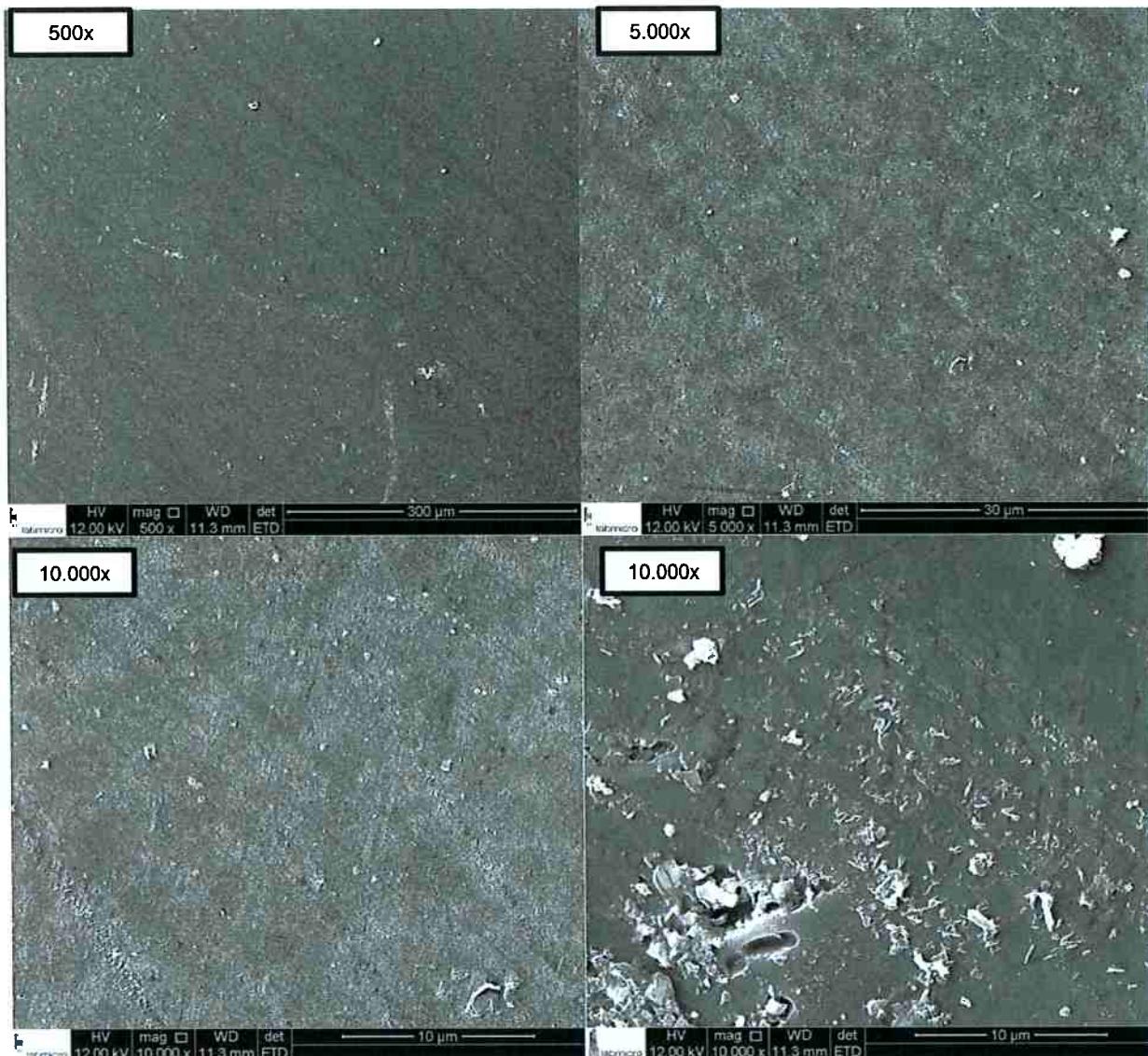


Figura 29 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 0,50g/L de GO. Aumentos de 500x, 5.000x e 10.000x.

É possível notar uma maior uniformidade na amostra analisada, sem a presença de regiões com manchas muito contrastantes (gradiente de concentração mais baixo) ou micro bolhas, como foi o caso da amostra exposta na Figura 28. Não é possível identificar franjas que lembram um tecido, porém, quando comparamos estas imagens com as do vidro sem deposição de solução (Figura 22), podemos notar que há uma camada de filme.

Uma imagem de outra região da amostra (fotografia no canto inferior direito) evidencia uma área de concentração de impurezas. É possível notar que não são

placas de GO, devido à sua superfície irregular não-planar. Estas impurezas podem ter se originado do manuseio das amostras em laboratório de pós cerâmicos.

4.2.3.3 Solução de 0,25g/L

A Figura 30 apresenta as imagens obtidas no MEV das amostras preparadas através do método B com solução de GO de 0,25g/L.

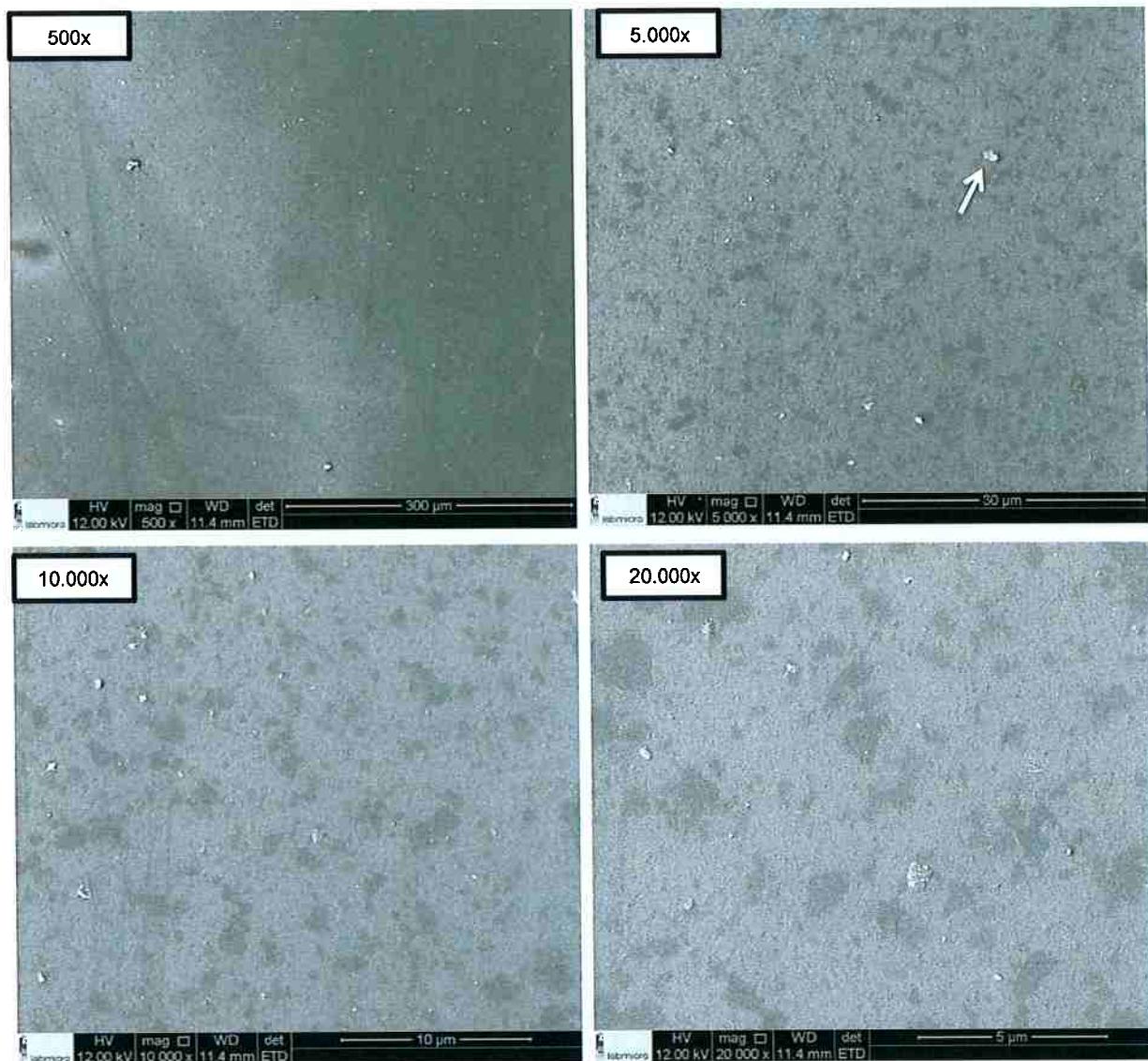


Figura 30 - Imagens obtidas no MEV a partir da amostra com solução de 0,25g/L de GO. Aumentos de 500x, 5.000x, 10.000x e 20.000x

Para a amostra de menor concentração, assim como na anterior, não são observadas franjas que caracterizam os filmes, mas podemos verificar uma diferença entre as imagens apresentadas na Figura 30 e as imagens do vidro sem deposição de

solução (Figura 22). Além disso, como na Figura 28, há manchas na área da amostra que podem caracterizar diferentes concentrações de GO nela. Há a presença de algumas impurezas.

4.3 Método B - tipos 2 e 3

Para observar se a estrutura se altera quando a solução é aquecida perto da temperatura de degradação do GO ou além dela, outras 3 amostras foram expostas a temperaturas distintas. Devido ao fato de ter sido observado que um filme de rGO se forma quando a solução possui concentrações de 0,25g/L e 0,50g/L, a solução de maior concentração não foi analisada, pois ela não possui propriedades ópticas desejadas, além de formar um filme mais grosso.

Três tipos de amostras foram analisados:

- 1) Amostra com solução de 0,50g/L aquecida a 230°C durante 24h;
- 2) Amostra com solução de 0,50g/L aquecida a 350°C durante 24h;
- 3) Amostra com solução de 0,25g/L aquecida a 350°C durante 24h.

4.3.1 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas para a amostra 1.

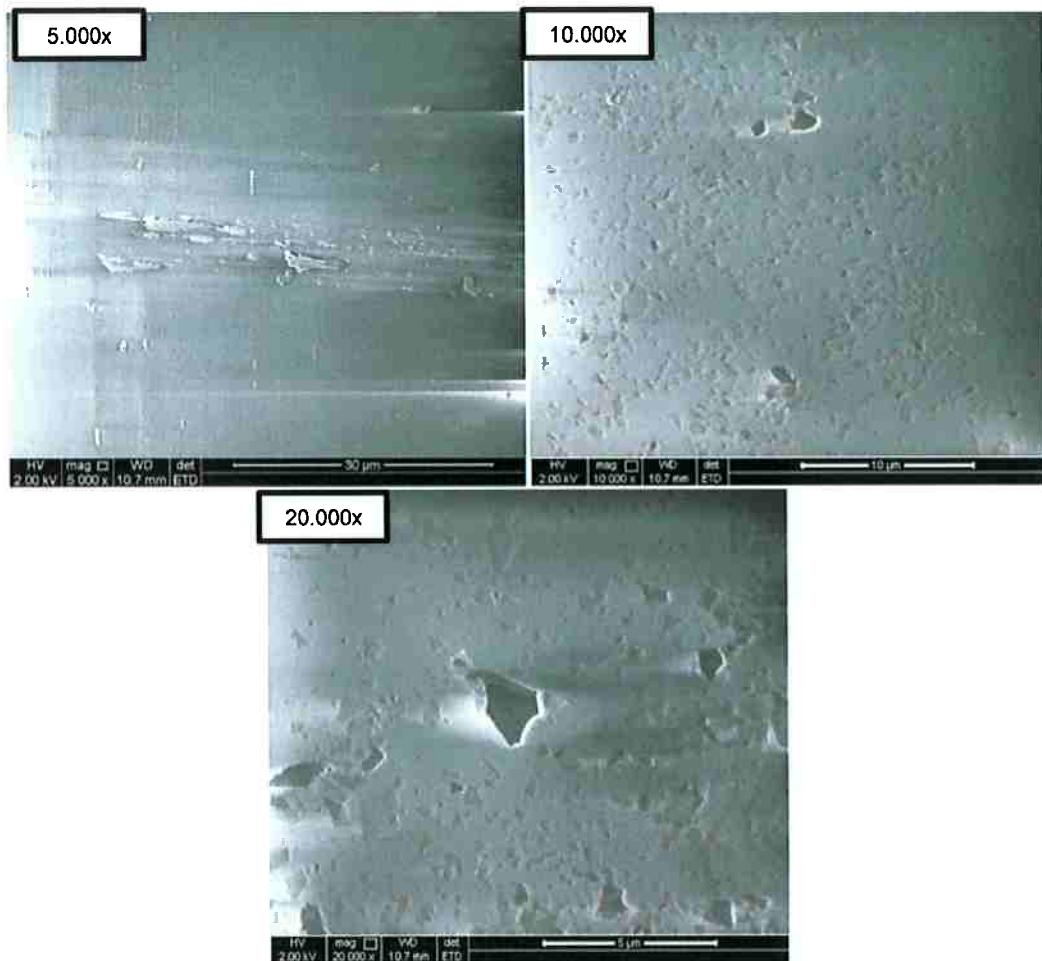


Figura 31 - Imagens obtidas no MEV para a amostra 1 com aumentos de 5.000x, 10.000x e 20.000x.

Primeiramente, se nota que, mesmo sem o recobrimento do ouro, é possível observar a superfície estudada, evidenciando o filme de grafeno. Para o menor aumento, vemos o que parecem ser estruturas descolando do filme, enquanto para maiores aumentos vemos alguns buracos irregulares, o que pode evidenciar que placas se soltaram ou que começaram a se degradar.

Ao redor de algumas regiões é possível notar algumas manchas mais claras, que geralmente estão relacionadas a materiais orgânicos, carregando a imagem. Elas também podem corresponder a partes do filme soltas, o que acaba criando a nuvem observada. Para as manchas ao redor dos buracos, a hipótese que melhor explica é a de que o material orgânico não reduziu totalmente e criou esses pontos de claridade, uma vez que nas amostras de vidro não recoberto não houve o aparecimento delas.

A Figura 32 apresenta imagens obtidas para a amostra 2.

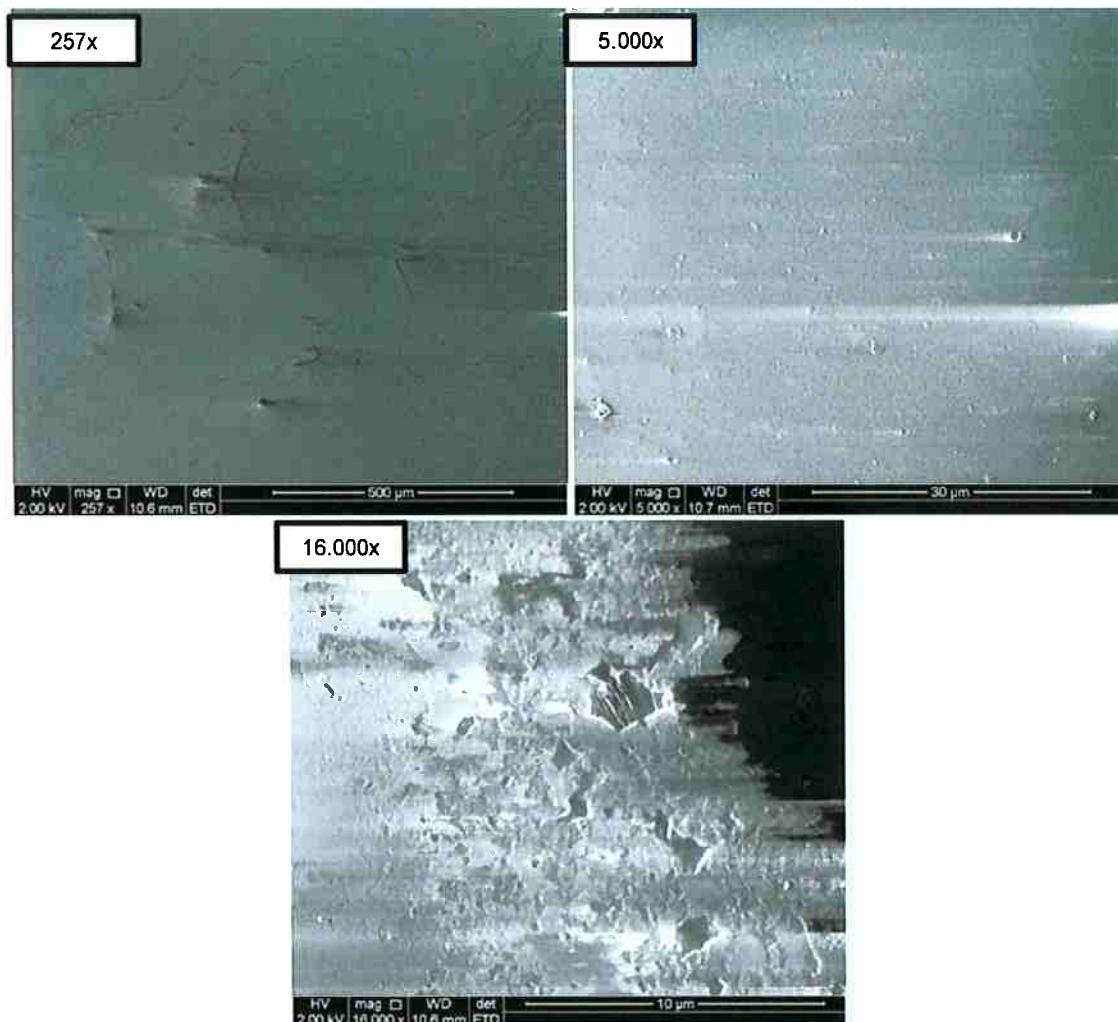


Figura 32 - Imagens obtidas no MEV para a amostra 2 com aumentos de 257x, 5.000x e 16.000x.

Para uma temperatura maior que a de degradação, é possível notar em menores aumentos que a superfície parece rachada. Quando se passa para aumentos maiores, nota-se uma estrutura extremamente irregular, como se diversas placas de GO houvessem descolado do filme, o que pode caracterizar a degradação. Ainda é possível observar as manchas brancas observadas na Figura 31.

A Figura 33 apresenta imagens obtidas para a amostra 3.

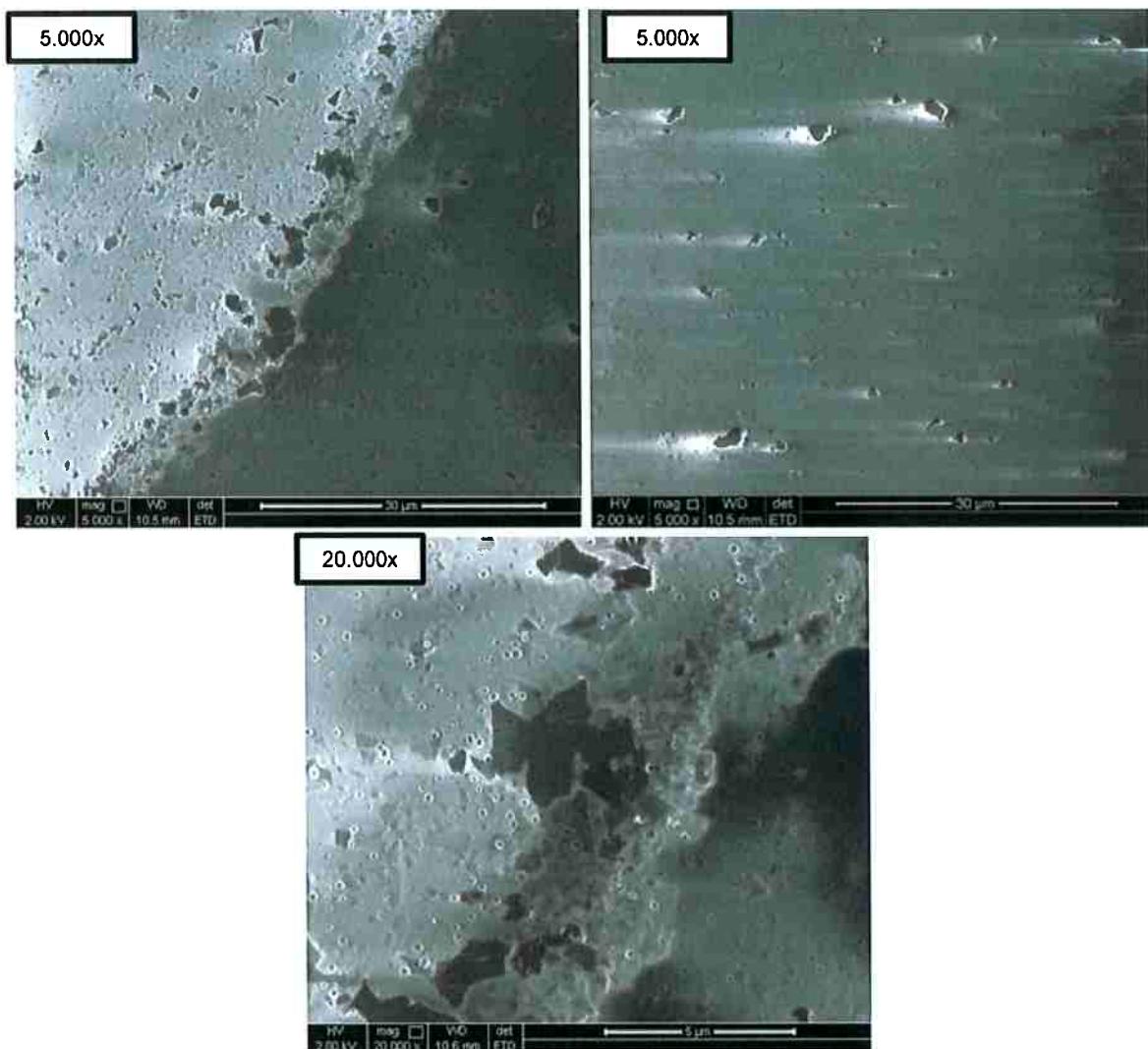


Figura 33 - Imagens obtidas no MEV para a amostra 3 com aumentos de 5.000x e 20.000x

As imagens para a amostra 3 mostram buracos irregulares, o que pode caracterizar a presença de placas de GO anteriormente à sua exposição a uma temperatura maior que a de sua degradação. Além disso, é possível observar a superfície do vidro no qual o filme está depositado através dos buracos formados.

As manchas brancas ao redor dos buracos também estão presentes nessa amostra

4.4 Suscetibilidade a riscos

Durante a realização do presente trabalho, foi observado que as amostras, após manuseio, frequentemente apresentavam riscos, indicados pelas setas brancas,

mesmo quando não expostas a materiais pontiagudos. A Figura 34 a mostra um desses riscos visto no MEV.

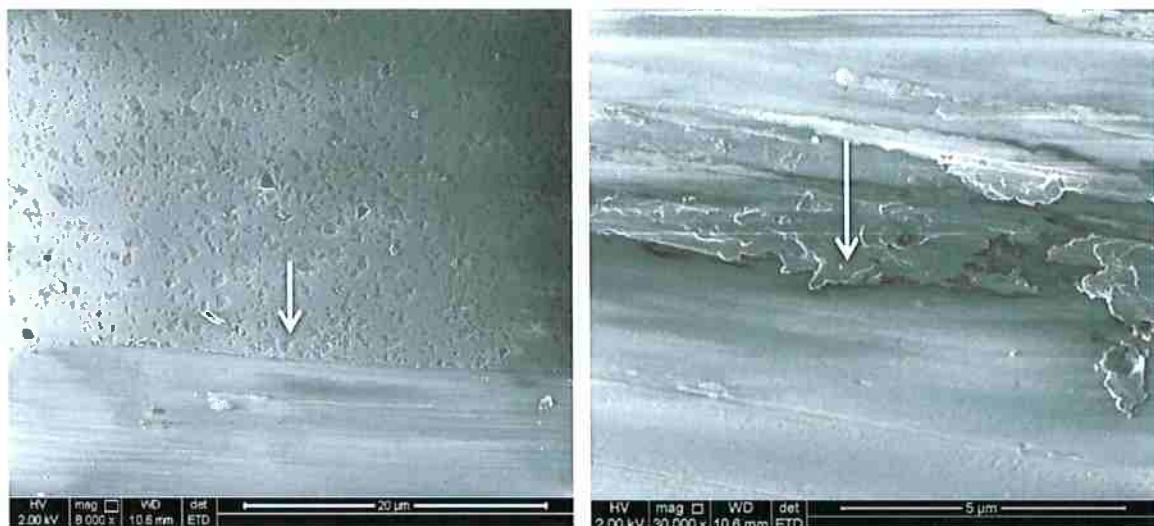


Figura 34 - Riscos feitos na amostra observados no MEV com aumento de 8.000x e 30.000x, respectivamente

Através das imagens observadas é possível indicar a fragilidade da adesão do filme de GO no substrato de vidro. Por outro lado, a possibilidade de remoção através de riscos do material depositado será uma das técnicas utilizadas em trabalhos futuros como forma de se estimar a espessura desses filme ao observá-los em MEV. Além disso, pode ser uma indicação simples do nível de aderência do filme.

5. Conclusões

- É possível obter filmes de GO em lâminas de vidro através de solução aquosa.
- Para que não haja um gradiente de concentração de GO muito alto nos filmes, é necessário aperfeiçoar os métodos de espalhamento da solução. Do contrário, haverá regiões de aglomerados de GO, apresentando pontos mais escuros e interferindo nas propriedades ópticas do vidro.
- Soluções com altas concentrações de GO possuem uma coloração mais escura, o que pode interferir nas propriedades do vidro. Filmes formados a baixas concentrações de GO, apresentam uma maior transparência a olho nu. Assim, se deve realizar estudos com soluções de concentração menor que 0,5g/L, procurando continuar obtendo as propriedades atrativas que o filme traz ao produto final.
- É necessário aperfeiçoar o processo de secagem dos filmes, de maneira a eliminar a presença das micro bolhas de ar evitando ter-se, após o aquecimento, regiões sem filme.
- A uma temperatura próxima, mas ainda abaixo, da temperatura de degradação do GO, algumas placas de filme começam a se desprender, mas ainda há uma certa uniformidade no filme. Para temperaturas maiores que a de degradação, é possível notar buracos onde anteriormente existiam placas de GO, o que deixa a superfície mais heterogênea e menos propícia para ser utilizada.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GOUVÊA, D. **Estrutura dos silicatos e os vidros.** Texto de apoio da disciplina PMT2511 - Tecnologia dos Vidros, 2013.
- [2] AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro.** CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Novembro 2000.
- [3] SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, vol. 48, pp.2127-2150, 2010.
- [4] KHOLMANOV, I.N. t al. Catalytic chemical vapor deposition of methane on graphite to produce graphene structures. **Carbon**, vol. 48, pp1619-1625, 2010.
- [5] LADEIRA, L.O. Nanotecnologia, viagem ao país dos "nanos". **Revista Diversa**, vol. 10, 2006 (<https://www.ufmg.br/diversa/10/nanotecnologia.html> - acessado em 24 de janeiro de 2017).
- [6] DOMINGUES, S.H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [7] SILVA, J.J.A. **Microscopia de força elétrica em amostra de óxido de grafeno.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- [8] <http://www.fau.usp.br/deptecnologia/docs/bancovidros/histvidro.htm> - acessado em 29/04/2017
- [9] ARAUJO, E.B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 19, nº 3, pp. 325-329, Setembro, 1997
- [10] SILVA, E.P. **Filmes de grafeno para aplicação como óxido condutor transparente.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014

- [11] FIM, F.C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012
- [12] NEGRETI, M. A. P. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2016
- [13] SALOMÃO, F.C. **Estruturas híbridas de nanotubos de carbono de paredes simples e telúrio.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [14] SUN, J. et al. Direct chemical vapor deposition-derived graphene glasses targeting wide ranged applications. **Nano Letters**, vol. 15, pp. 5846-5854, 2015.
- [15] PASTRANA-MARTINEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!. **Química**, vol. 128, p. 21-27, 2013.
- [16] ALVES, D.C. **Estudos e aplicações de nanomateriais multifuncionais: propriedades de transporte de nanotubos de titânio e novos materiais baseados em óxido de grafeno.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- [17] CARDOSO, H.R. **Propriedades mecânicas e eletroquímicas de revestimento compósito com incorporação de óxido de grafeno.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [18] HSIN YU, T. **Adsorção de 3-nitrobenzantrona em óxido de grafeno.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Limeira, 2015.
- [19] OHRING, M. **The materials science of thin films.** Academic Press, Inc., vol. 3 and 4, pp.79-177 e pp.195-243, 1991.

- [20] JESUS, K.A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. **RQI**, 4º trimestre de 2012
- [21] GOMES, M. L. M. et al. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos.** Relatório final de iniciação científica, UNIFESP, Julho 2015
- [22] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, p.1339, 1958.
- [23] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology.** The Royal Society of Chemistry, 2nd edition, London, 2005