

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

GIOVANI BETONI BROLIATTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO COM
NANOPARTÍCULAS DE COBRE**

**CAXIAS DO SUL
2020**

GIOVANI BETONI BROLIATTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO COM
NANOPARTÍCULAS DE COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como parte dos requisitos
para obtenção da aprovação na disciplina
de Trabalho de Conclusão de Curso da
Universidade de Caxias do Sul, para o
curso de Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

CAXIAS DO SUL

2020

GIOVANI BETONI BROLIATTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO COM
NANOPARTÍCULAS DE COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para o curso de Engenharia Química.

Aprovado em 26/06/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. César Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Me. Tiago Cassol Severo
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dedico este trabalho aos meus pais,
Claudemir Antônio e Maria de Lourdes, por
serem meu alicerce.

RESUMO

O grafeno vem ganhando destaque nas pesquisas recentes por apresentar propriedades únicas. Seu alto custo de obtenção trouxe consigo a alternativa de estudo de substitutos deste material, como o óxido de grafeno (OG), sendo semelhante ao grafeno, tanto em sua estrutura como em propriedades. É possível adaptar este composto através da deposição de nanopartículas metálicas, ampliando suas aplicações através da síntese de um nanocompósito. O objetivo deste estudo foi obter e caracterizar este compósito, através da síntese do óxido de grafeno e posterior deposição de nanopartículas de cobre. O cobre foi o metal escolhido por conter natureza semelhante à dos metais nobres (metais de elevada qualidade) e ser relativamente mais barato. Para sintetizar o óxido de grafeno, foi utilizado o método de Hummers, utilizando grafite comercial como matéria-prima. A deposição das nanopartículas de cobre foi realizada através do *magnetron sputtering*, e foram avaliados 3 tempos de deposição para 2 potências de operação: 1, 2 e 3 min para 20 e 50 W. A amostra de óxido de grafeno foi avaliada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), podendo verificar a formação dos grupos funcionais presentes no composto em comparação ao grafite comercial. A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), onde observou-se a formação de pequenos aglomerados do metal entre as camadas do OG, além da presença de impurezas. Um estudo qualitativo foi realizado por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), no qual constatou-se que a concentração de cobre aumenta conforme aumenta-se o tempo e a potência de operação. A análise quantitativa do teor de cobre depositado em cada amostra foi realizada por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), podendo confirmar a influência direta do tempo de deposição e da potência de operação, onde conforme aumenta-se os parâmetros, mais cobre é depositado. O estudo da resistividade elétrica do OG puro e do nanocompósito foi realizado através da análise de diferentes metodologias realizadas na literatura para avaliar a condutividade de compostos similares ao óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre, onde observou-se um aumento na condutividade ao aumentar a porcentagem em massa de cobre na amostra.

Palavras-chave: óxido de grafeno, nanopartículas de cobre, nanocompósito, caracterização, *magnetron sputtering*.

ABSTRACT

Graphene has been gaining prominence in recent research due to its unique properties. Its high cost of obtaining brought with it the alternative of studying derivatives of this material, such as graphene oxide (GO), being similar to graphene, both in its structure and in properties. It is possible to adapt this compound through the deposition of metallic nanoparticles, expanding its applications through the synthesis of a nanocomposite. The aim of this study was to obtain and characterize this composite, through the synthesis of graphene oxide and subsequent deposition of copper nanoparticles. Copper was the metal of choice because it contains a nature similar to that of noble metals (high quality metals) and is relatively cheaper. To synthesize graphene oxide, the Hummers' method was used, using commercial graphite as a raw material. The deposition of copper nanoparticles was performed using magnetron sputtering, and 3 deposition times were evaluated for 2 operating powers: 1, 2 and 3 min for 20 and 50 W. The graphene oxide sample was evaluated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), being able to verify the formation of the functional groups present in the compound in comparison to commercial graphite. The morphology of the samples was analyzed by scanning electron microscopy with field emission gun (SEM-FEG), where the formation of small clusters of metal between the layers of the GO was observed, in addition to the presence of impurities. A qualitative study was carried out by energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS), in which it was found that the copper concentration increases as the operating time and power increase. The quantitative analysis of the copper content deposited in each sample was carried out by atomic flame absorption spectrometry (FAAS), which can confirm the direct influence of the deposition time and the operating power, where as the parameters are increased, more copper is deposited. The study of the electrical resistivity of pure OG and the nanocomposite was carried out through the analysis of different methodologies carried out in the literature to evaluate the conductivity of compounds similar to graphene oxide decorated with copper nanoparticles, where an increase in conductivity was observed when increasing the weight percentage of copper in the sample.

Keywords: graphene oxide, copper nanoparticles, nanocomposite, characterization, magnetron sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Grafeno, (b) fulereno, (c) nanotubo de carbono e (d) grafite.....	15
Figura 2 – Divisão das linhas de pesquisa em grafeno por estado	19
Figura 3 – Modelos teóricos para estruturas do óxido de grafeno.....	20
Figura 4 – Efeitos na rigidez do OG pela porcentagem de cobertura de diferentes grupos funcionais (a) e diferentes massas moleculares (b)	25
Figura 5 – Condutividade elétrica do OG em função da temperatura e do tempo de redução	26
Figura 6 – Transmitância óptica de diferentes espessuras de filmes de óxido de grafeno	27
Figura 7 – Lâminas de óxido de grafeno decoradas com nanopartículas metálicas .	30
Figura 8 – Fluxograma das etapas de síntese do óxido de grafeno	33
Figura 9 – Representação do método de <i>sputtering</i>	34
Figura 10 – Espectros de FTIR das amostras de grafite e OG.....	37
Figura 11 – Micrografias de MEV-FEG das amostras de: (a) Grafite (5000x); (b) OG (5000x)	38
Figura 12 – Micrografias de MEV-FEG do óxido de grafeno com magnitude de (a) 1000x e (b) 50000x	39
Figura 13 – Micrografias de MEV-FEG com magnitude de 1000x dos OG/CuNP para os tempos de: (a) 1 min; (b) 2 min e (c) 3 min com potência de operação de 20 W e (d) 1 min; (e) 2 min e (f) 3 min com potência de operação de 50 W.....	40
Figura 14 – Micrografias de MEV-FEG das amostras tratadas com potência de operação de 20 W para: (a; b; c) 1 min; (d; e; f) 2 min e (g; h; i) 3 min	41
Figura 15 – Micrografias de MEV-FEG das amostras tratadas com potência de operação de 50 W para: (a; b; c) 1 min; (d; e; f) 2 min e (g; h; i) 3 min	42
Figura 16 – Micrografia e espectros de EDS do OG	43
Figura 17 – Micrografias das áreas de varredura para análise de EDS nas amostras de OG preparadas a: (a) 20 W, 1 min; (b) 20 W, 2 min; (c) 20 W, 3 min; (d) 50 W, 1 min; (e) 50 W, 2 min; (f) 50 W, 3 min.....	44
Figura 18 – Espectros de EDS para amostras tratadas a 20 W e (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min	45
Figura 19 – Espectros de EDS para amostras tratadas a 50 W e (a) 1 min; (b) 2 min; (c; d) 3 min	46

Figura 20 – Comparação dos tempos de deposição para cada potência.....	47
Figura 21 – Tendência linear para a quantidade total de cobre em relação ao tempo de deposição	48
Figura 22 – Comparação das potências de operação	49
Figura 23 – Resistividade do OG em função da temperatura.....	50
Figura 24 - Efeito da porcentagem em massa de cobre na condutividade do óxido de grafeno reduzido	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de diferentes métodos de preparo de grafeno	16
Tabela 2 – Métodos de preparo do óxido de grafeno.....	23
Tabela 3 – Diferentes compósitos baseados em óxido de grafeno e suas respectivas aplicações	29
Tabela 4 – Determinação de nitrito em amostra de alimento	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	Crescimento epitaxial por deposição de vapor químico
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
m/m	Porcentagem massa/massa
NP	Nanopartículas
OG	Óxido de grafeno
OG/CuNP	Óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre
ppm	Parte por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
UHV	Ultra high vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo geral.....	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	GRAFENO E SUA HISTÓRIA	14
2.2	MÉTODOS PARA SÍNTESE DO GRAFENO	15
2.3	APLICAÇÕES GERAIS DO GRAFENO	17
2.4	O GRAFENO NO BRASIL.....	18
2.5	ÓXIDO DE GRAFENO E SUA ESTRUTURA.....	19
2.6	EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	22
2.7	PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE GRAFENO	24
2.7.1	Propriedades mecânicas.....	24
2.7.2	Propriedades eletrônicas.....	25
2.7.3	Propriedades ópticas	26
2.8	COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO	27
2.9	ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Síntese do óxido de grafeno.....	32
3.2.2	Deposição de nanopartículas de cobre via <i>magnetron sputtering</i> sobre o óxido de grafeno	33

3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	34
3.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
3.2.5	Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).....	35
3.2.6	Estudo da resistividade elétrica	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	36
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	37
4.3	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)	43
4.4	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (FAAS)	47
4.5	ESTUDO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	49
5	CONCLUSÃO	52
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Com propriedades químicas, eletrônicas, ópticas e físicas únicas, o grafeno vem despertando o interesse de inúmeros pesquisadores por todo o mundo. Sua resistência, flexibilidade e biocompatibilidade proporciona a este material uma ampla gama de aplicações tecnológicas, podendo atuar como membrana de absorção, como biosensor para detecção de doenças ou neutralização de células cancerígenas, bem como para armazenar energia, criando supercapacitores (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2016).

Os meios de obtenção do grafeno ainda são caros e de difícil execução, logo, o estudo de seus substitutos é uma opção mais barata de alcançar as propriedades tão desejadas deste material. O óxido de grafeno (OG) é um desses substitutos, constituído de uma camada fina de apenas um átomo de espessura e produzido a partir da oxidação do grafite, que é barato e encontrado de forma abundante na natureza. O OG consiste em uma forma oxidada do grafeno, sendo então uma camada de átomos isolada do grafite com a presença de grupos oxigenados em sua estrutura. Essas propriedades tornam o material não só semelhante ao grafeno, mas também com a capacidade de dissolver em água.

É possível adaptar ainda mais o composto grafítico através da união de outros materiais em sua estrutura. Diferentes compósitos podem ser produzidos a partir do óxido de grafeno, e essas alterações buscam melhorar as propriedades do material e ampliar suas aplicações. Nos últimos anos, nanopartículas (NP) de metais nobres vêm sendo amplamente utilizadas para síntese de compósitos devido às suas propriedades elétricas, magnéticas, químicas e mecânicas. Entre várias NP metálicas, as nanopartículas de cobre ganham grande destaque por terem propriedades semelhantes aos metais nobres, ser de fácil obtenção e ter um preço bastante acessível.

Com base nesses fatos, a obtenção de um compósito de óxido de grafeno e nanopartículas de cobre pode ser bastante promissora para aplicações em diferentes áreas da tecnologia, como por exemplo no aumento da condutividade elétrica de dispositivos, na detecção de metais pesados em efluentes, bem como na descontaminação de diversos poluentes da água por adsorção.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Obter um compósito baseado em óxido de grafeno e deposição de nanopartículas de cobre.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) obter óxido de grafeno a partir do método modificado de Hummers;
- b) determinar os parâmetros da deposição de nanopartículas de cobre no óxido de grafeno através do método de pulverização catódica;
- c) avaliar a deposição das nanopartículas na superfície do óxido de grafeno através de microscopia eletrônica de varredura e de espectrometria de absorção atômica de chama;
- d) caracterizar as propriedades físicas e químicas do grafite, do óxido de grafeno e do compósito.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 GRAFENO E SUA HISTÓRIA

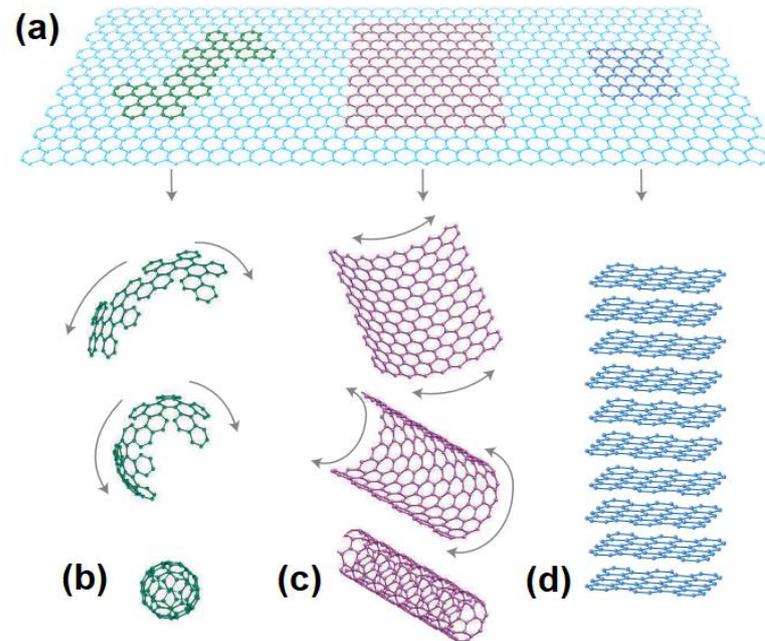
Considerado a unidade estrutural básica da química orgânica, o carbono é o quarto elemento químico mais abundante no universo e o 15^o na crosta terrestre. Diferentes formas alotrópicas são formadas a partir da combinação de átomos de carbono, como por exemplo o carvão e o grafite natural, ambos encontrados em grande escala na natureza, bem como o grafeno, constituído basicamente por uma camada isolada do grafite. Suas propriedades superlativas se destacam em relação a outros materiais, como a condutividade térmica, sendo 10 vezes superior ao cobre, e resistência à fratura, podendo ser 100 vezes superior ao aço. Dessa forma, o grafeno vem sendo considerado um material bastante promissor para aplicações tecnológicas no futuro (CORDEIRO, 2018).

Embora pesquisas casuais envolvendo o grafeno podem ser datadas em 1859, o grande avanço aconteceu em 2004, quando os russos Andre Geim juntamente com Kostya Novoselov, ambos pesquisadores da Universidade de Manchester, foram capazes de isolar uma única camada de carbono, produzindo o grafeno pela primeira vez já registrada na história e rendendo à dupla o Prêmio Nobel de Física em 2010. O processo utilizado ficou conhecido como “método da fita adesiva”, e por ser um método tão simples e efetivo, centenas de laboratórios ao redor do mundo estão trabalhando com pesquisas envolvendo o grafeno (GRAPHENE FLAGSHIP, 2007).

Também conhecido como clivagem micromecânica, o método da fita adesiva utilizado por Geim e Novoselov consiste em remover de um bloco de grafite uma camada do material usando uma fita-cola, repetindo o processo de divisão na primeira camada removida, até que se atinja uma clivagem com apenas um átomo de espessura. Os russos estavam investigando as propriedades elétricas de flocos de grafite, quando resolveram experimentar se podiam produzir flocos mais finos com a ajuda de fitas adesivas (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Possuindo uma estrutura de favo de mel com apenas duas dimensões (2D), o grafeno é o componente base para formação de materiais grafíticos de diferentes alotropias, representado pela Figura 1. Ele pode ser embrulhado em esferas chamadas de fulerenos, enrolado para formar nanotubos de carbono ou então empilhado, formando o grafite como conhecemos (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Figura 1 – (a) Grafeno, (b) fulereno, (c) nanotubo de carbono e (d) grafite



Fonte: Adaptado de Geim, Novoselov (2007).

2.2 MÉTODOS PARA SÍNTESE DO GRAFENO

Para que o grafeno possa ser introduzido no mercado, diferentes formas de sintetizá-lo vêm sendo estudadas, sendo a obtenção por métodos químicos a partir do grafite a mais eficiente para produção em larga escala. Suas propriedades físicas podem se destacar ainda mais ao combinar o grafeno com outros materiais, obtendo compósitos de alta resistência e baixa leveza, tendo aplicações nas mais amplas áreas da tecnologia, tais como a produção de dispositivos de detecção de gás, funcionando a partir de uma alteração na condutância elétrica do grafeno pela molécula do gás, bem como na construção de satélites e aviões (MARASCHIN, 2016).

Quatro métodos principais são apresentados atualmente para produção do grafeno. O primeiro é a clivagem ou esfoliação micromecânica, citada anteriormente. O segundo é o crescimento epitaxial por deposição de vapor químico (CVD), seguido pelo terceiro método, consistindo na criação de suspensões coloidais e, por fim, o quarto método, que é o crescimento epitaxial em superfícies eletricamente isolantes (como o SiC) (PARK; RUOFF, 2009).

Através da esfoliação micromecânica é possível adquirir apenas pequenas amostras de grafeno, que são úteis somente para seu estudo, e apesar de filmes de

grafeno com área de até 1 cm² terem sido produzidos através da deposição de vapor químico, o crescimento uniforme de uma longa camada de grafeno ainda é uma barreira a ser rompida (PARK; RUOFF, 2009). Além disso, o desafio maior ao produzir grafeno por CVD não é sua síntese, mas sim transferir essas camadas geradas de forma segura para um substrato alvo, como por exemplo Pyrex ou silicone. Esse deslocamento das camadas é um processo bastante complexo que envolve diversas etapas, dificultando os trabalhos e as aplicações do grafeno (ALIOFKHAZRAEI *et al.*, 2016).

Além dos métodos mais conhecidos, outras formas de preparo do grafeno são estudadas. A Tabela 1 reúne informações de alguns desses métodos, incluindo os citados anteriormente, descrevendo brevemente a técnica de preparo, seguido das vantagens e desvantagens de cada um deles.

Tabela 1 – Comparação de diferentes métodos de preparo de grafeno
(continua)

Método de preparo	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	Método da fita adesiva	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento
Crescimento epitaxial sobre SiC	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000 °C) e UHV (<i>ultra high vácuo</i>)	Produção em larga escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento
Crescimento epitaxial CVD	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento
Redução química do óxido de grafeno	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno

Método de preparo	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação em fase líquida	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento

Fonte: Adaptado de Segundo, Vilar (2016).

2.3 APLICAÇÕES GERAIS DO GRAFENO

O vasto número de produtos e processos onde o grafeno pode ser implementado torna a gama de aplicações do material extremamente ampla. Compósitos possuem a maior possibilidade de aplicação, onde a adição de pequenas quantidades de massa de nanotubos de grafeno em polímeros aumenta de forma significativa sua resistência mecânica e química, além de aprimorar suas propriedades térmicas e melhorar a condutividade (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

A detecção sensível e seletiva de gases à temperatura ambiente é de grande importância para evitar riscos à saúde em áreas industriais, além de manter um monitoramento ambiental adequado. O grafeno pode atuar como sensor de diversos tipos de gases, como por exemplo na detecção de amônia. Ahmad *et al.* (2018) desenvolveram um nanocompósito de polianilina, grafeno e óxido de níquel que foi capaz de detectar a presença de amônia em uma câmara fechada, à 25 °C, com um tempo de resposta relativamente rápido.

A emissão de dióxido de carbono (CO₂) e seu efeito sobre a atmosfera é um problema crescente nas últimas décadas, devido o rápido crescimento econômico do último século e o aumento drástico na demanda por energia. Para poder reduzir a

quantidade de CO₂ emitido no ar, diferentes tipos de adsorventes são testados e produzidos frequentemente. Por ter uma estrutura eletrônica com forte forças de dispersão de moléculas situadas em sua superfície, o grafeno é um material com grande potencial de adsorção. Meconi, Tomovska e Zangi (2019) testaram a capacidade de um compósito polimérico de grafeno em adsorver CO₂ de uma atmosfera contendo nitrogênio, metano e dióxido de carbono e obtiveram resultados satisfatórios.

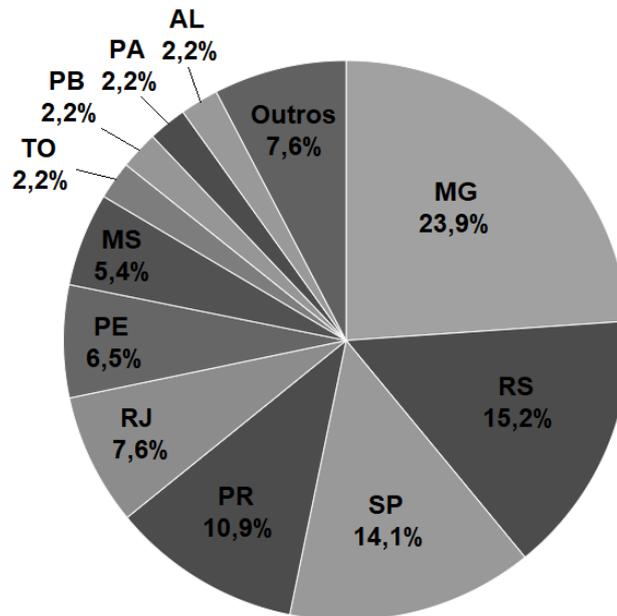
Segundo Zarbin e Oliveira (2013) a área de energia também ganha destaque quando se trata de grafeno, sendo utilizado em vários tópicos relacionados ao armazenamento, conversão e transmissão de energia elétrica. O grafeno atua como material para camada transportadora de elétrons em células solares orgânicas e flexíveis, tornando maior o rendimento desses dispositivos. Também é possível empregar o grafeno como suporte para catalisadores (principalmente os de platina) em células eletroquímicas, aumentando a condutividade e reduzindo a quantidade de platina utilizada no dispositivo, reduzindo seu custo.

2.4 O GRAFENO NO BRASIL

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo grafeno no Brasil cresceram consideravelmente. Desde 1974, quando a primeira pesquisa envolvendo o material se deu início no estado de São Paulo, até 2015, o número de trabalhos, publicações e pesquisas veio aumentando a cada ano. Os estudos possuem trabalhos que contém desde iniciações científicas até teses de doutorado (SEGUNDO; VILAR, 2016).

Realizou-se um levantamento na página do Diretório de Grupos de Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) a respeito da linha de pesquisa envolvendo o grafeno no Brasil. Obteve-se 92 resultados com a busca pelo termo “grafeno” no campo “linha de pesquisa”, e com base nisso foi possível se ter uma ideia da distribuição destas linhas de pesquisa por estado a partir da instituição em que foram criadas, conforme visto na Figura 2.

Figura 2 – Divisão das linhas de pesquisa em grafeno por estado



Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (2019).

Além de ter destaque no quesito ciência, o Brasil apresenta atualmente 86 patentes contendo “grafeno” no título, de acordo com pesquisa realizada na base de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI, 2019). As patentes incluem a síntese do material bem como a de seus derivados, além da preparação de nanotubos e diversos compósitos.

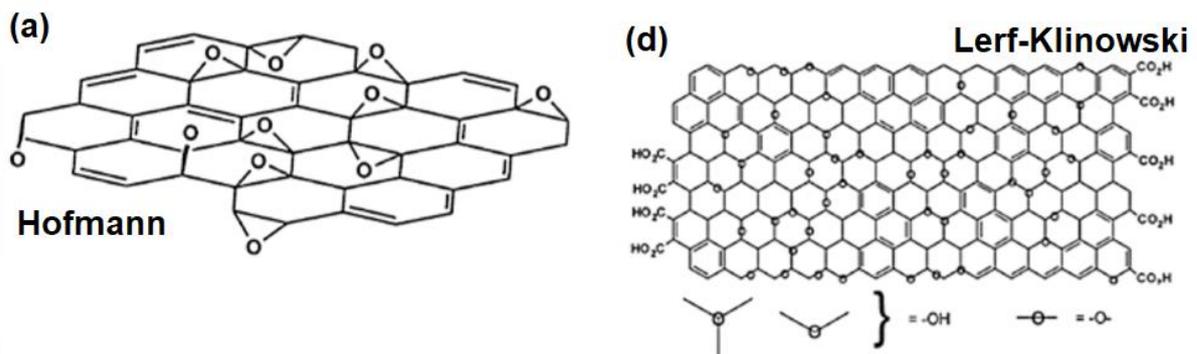
2.5 ÓXIDO DE GRAFENO E SUA ESTRUTURA

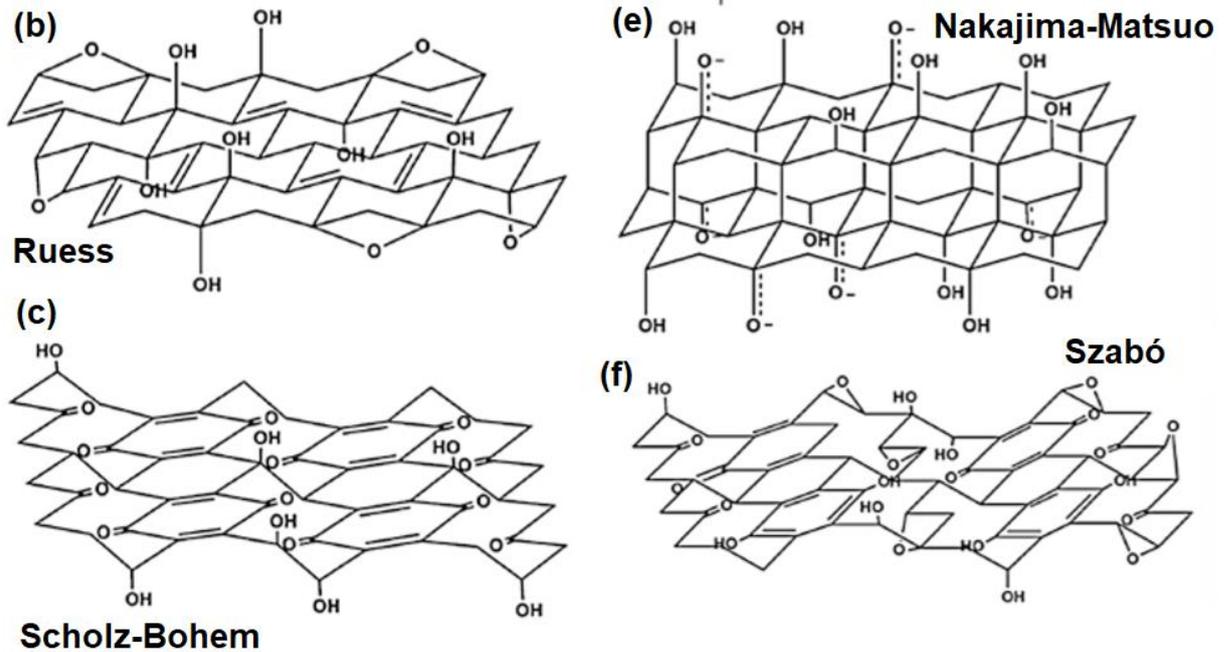
Nesse contexto, surge o interesse por uma estrutura semelhante ao grafeno, também constituída por uma monocamada plana de átomos de carbono: o óxido de grafeno. Material de carbono produzido pela oxidação do grafite, o OG é, assim como o grafeno, formado por um arranjo bidimensional (2D), porém contendo grupos funcionais de oxigênio em sua estrutura como epóxidos, fenóis e grupos carboxílicos. Da mesma forma que o grafeno, as propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas do OG vêm se destacando em comparação a outros nanomateriais. É um material muito promissor para biotecnologia e para aplicações como biosensor por possuir uma elevada área superficial, fácil dispersão em água e baixo custo de fabricação (FERNANDES *et al.*, 2019).

Em sua estrutura, os átomos de oxigênio estão ligados aos átomos de carbono por ligação covalente, convertendo assim o sistema de carbonos hibridizado em sp^2 do grafeno para um estado hibridizado em sp^3 , tornando o OG diferente do grafeno. Esses grupos oxigenados podem ser considerados como defeitos introduzidos na estrutura ideal do grafeno, transformando o material que antes era eletricamente condutor em um material isolante. No entanto, os grupos funcionais de oxigênio cedem ao óxido de grafeno propriedades únicas que não estão presentes no grafeno, como a hidrofília (capacidade de dissolver em água) e a capacidade de ajustar a energia absorvida por elétrons (*bandgap*), fornecendo propriedades eletrônicas e ópticas únicas ao OG (DIMIEV; EIGLER, 2016).

A estrutura do OG passou por diferentes propostas de modelo ao longo do tempo. A Figura 3 representa como os modelos foram descritos no decorrer dos anos por cada pesquisador. O primeiro modelo foi proposto por Hofmann e Holst em 1939, contendo apenas grupos epóxi na estrutura do OG. A suposição inicial foi de que o oxigênio estava ligado aos átomos de carbono por ligações epóxi, através de uma rede molecular de fórmula C_2O (Figura 3.a.). Até então, considerava-se um modelo hibridizado sp^2 . Ao levar em conta a presença de hidrogênio na estrutura, Ruess sugeriu um modelo que incorporava grupos hidroxila (Figura 3.b.). A partir daí, a estrutura base do plano do GO não é mais considerada na forma de hibridização em sp^2 , mas sim em sp^3 . Scholz e Bohem revisaram o modelo proposto por Ruess, reconsiderando a razão estequiométrica de seu modelo, reestruturando-o e removendo todos os grupos epóxi, como visto na Figura 3.c. (ZHAO; LIU; LI, 2014).

Figura 3 – Modelos teóricos para estruturas do óxido de grafeno





Fonte: Zhao, Liu, Li (2014).

No entanto, todos esses modelos iniciais são baseados na fórmula química do elemento e em análise elementar. Segundo Zhao, Liu e Li (2014), mediante análises realizadas através de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), Lerf e Klinowski substituíram os modelos anteriores por um modelo estrutural contendo regiões aromáticas planas distribuídas aleatoriamente, constituídas por anéis de benzeno não oxidados, e por regiões que possuem as ligações C=C, C–OH e grupos de éter, representado na Figura 3.d. Por outro lado, Nakajima, com o apoio de outros colaboradores, utilizou as informações adquiridas através da técnica de cristalografia de raios X para dar origem a um novo modelo. Ele propôs que duas camadas de carbono são unidas entre si através de ligações sp^3 simples, onde há a presença de grupos carbonila e hidroxila em quantidades que variam dependendo do quão hidratado está o composto (Figura 3.e.). Por fim, Szabó, baseando-se no modelo de Scholz e Bohem e com base em análises por espectroscopia de infravermelho, RMN e espectroscopia de fotoelétrons por raios X, sugeriu um modelo com uma rede de carbonos junto com um arranjo em forma de cordão de hexágonos de carbono planos, unidos por ligações duplas C=C. O resultado final foi uma mistura dos modelos de Ruess e Scholz-Bohem, incluindo os cordões hexagonais e as cadeias de cicloexano, como visto na Figura 3.f.

Diversas pesquisas continuam sendo feitas a respeito da estrutura química do óxido de grafeno, sendo objeto de amplo debate até os dias de hoje, contudo ainda

não há um modelo que seja completamente compreensível. Isso se deve a diversos fatores, porém os principais são a complexidade do material devido ao seu caráter amorfo e não-estequiométrico, não estando de acordo com a lei de proporção definida, e à falta de técnicas analíticas precisas para caracterizar este material (DREYER *et al.*, 2010).

2.6 EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

As pesquisas envolvendo o OG começaram em 1855, quando foi sintetizado pela primeira vez pelo químico Brodie, através do tratamento químico do grafite com clorato de potássio e ácido nítrico. Nomeado como óxido de grafite ou ácido gráfitico, o OG permaneceu com essa nomenclatura até 2004, época em que as pesquisas envolvendo grafeno surgiram, e seu nome foi oficializado como óxido de grafeno (GAO, 2015). De acordo com Dimiev e Eigler (2017), o método de preparo detalhado do OG descrito por Brodie, bem como sua composição e suas propriedades químicas, foram publicados em 1859 na revista *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, dando origem ao método de Brodie.

O método consiste basicamente na adição de grafite em KClO_3 criando um fluido viscoso, adicionando em seguida HNO_3 fumegante à mistura e transferindo a solução para um banho-maria, mantido à $60\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 a 4 dias. Lava-se o composto para remover os sais gerados na reação e repete-se o processo de oxidação até a substância se tornar amarelada (BRODIE, 1859). Em 1898, Staudenmaier ajustou o método com duas principais mudanças: adição de ácido sulfúrico concentrado para melhorar a acidez da mistura e a adição de alíquotas de KClO_3 na solução ao longo da reação. Com essas alterações, o processo gerou um OG mais oxidado além de ter simplificado a operação (GAO, 2015).

Entretanto, o método de Staudenmaier continuava com um tempo de reação muito longo e o risco de explosão durante o processo era iminente, tornando-o perigoso. Então, após quase 60 anos, Hummers e Offeman desenvolveram uma nova técnica para síntese do óxido de grafeno. Para oxidar o grafite, utilizaram uma mistura de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4). Com isso, o processo completo de oxidação foi concluído em 2 horas e gerou um produto com maior grau de oxidação comparado ao método de Staudenmaier, além de não apresentar riscos (GAO, 2015).

O método de Hummers revolucionou a síntese do OG, porém ainda não era o mais eficiente. Conforme Gao (2015), o grafite utilizado para reação não estava completamente oxidado, levando a uma eficiência menor do que a esperada. Com isso, foi avaliada a implementação de pré-tratamentos do grafite para obter um maior grau de oxidação, como proposto por Kovtyukhova (1999). Em sua publicação, ele sugeriu um pré-tratamento do grafite com H_2SO_4 concentrado, $K_2S_2O_8$ e P_2O_5 , seguido então pela etapa da oxidação de Hummers, o que resultou em uma eficiência superior àquela onde o grafite estava bruto. Mais tarde, foi descoberto que se o grafite passar por uma expansão térmica ou tiver flocos de tamanhos reduzidos, o processo de Kovtyukhova pode ser pulado (GAO, 2015).

Diversas alterações no método de Hummers são apresentadas na literatura. O aumento da quantidade de $KMnO_4$ e o uso de uma relação de 9:1 da mistura de H_2SO_4 e ácido fosfórico (H_3PO_4) é outro ajuste que retorna um óxido de grafeno de maior qualidade. Todas essas adaptações no método original tornam o processo mais eficaz por melhorar o processo de oxidação (COSTA *et al.*, 2015). A Tabela 2 compara diferentes métodos de preparo do OG, desde os primeiros métodos apresentados até métodos desenvolvidos na atualidade.

Tabela 2 – Métodos de preparo do óxido de grafeno

(continua)

Método	Fonte de carbono	Oxidantes	Tempo de reação	Temperatura (°C)	Características
Brodie, 1859	Grafite	$KClO_3$, HNO_3	3 a 4 dias	60	Primeiro método desenvolvido
Staudenmaier, 1898	Grafite	$KClO_3$, HNO_3 , H_2SO_4	96 h	Ambiente	Eficiência melhorada
Hummers, 1958	Grafite ~ 44 μm	$KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2SO_4	<2 h	<20-35-98	Sem água, menos de 2 h de processo
Fu, 2005	Grafite	$KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2SO_4	<2 h	35	Validada a não necessidade de $NaNO_3$
Marcano, 2010 e 2018	Grafite ~ 150 μm	H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$	12 h	50	Alto rendimento

(conclusão)

Método	Fonte de carbono	Oxidantes	Tempo de reação	Temperatura (°C)	Características
Sun, 2013	Grafite expandido	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	1.5 h	Ambiente-90	Alto rendimento, seguro
Eigler, 2013	Grafite ~ 300 µm	KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	16 h	10	OG de alta qualidade
Chen, 2015	Grafite ~ 3-20 µm	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	<1 h	<20-40-95	Alto rendimento
Panwar, 2015	Grafite	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄ , HNO ₃	3 h	50	Alto rendimento
Yu, 2016	Grafite ~ 44 µm	K ₂ FeO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₃ BO ₃	5 h	<5-35-95	Menos impureza de manganite, menos ácido, alto rendimento
Dimiev, 2016	Grafite	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 98% H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ fumegante	3 a 4 h	Ambiente	Ligeiramente oxidado, 25 nm de espessura, ~ 100% de conversão
Pei, 2018	Folha de grafite	H ₂ SO ₄	<5 min	Ambiente	Suporte eletroquímico, alta eficiência, alto rendimento

Fonte: Adaptado de Sun (2019).

2.7 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE GRAFENO

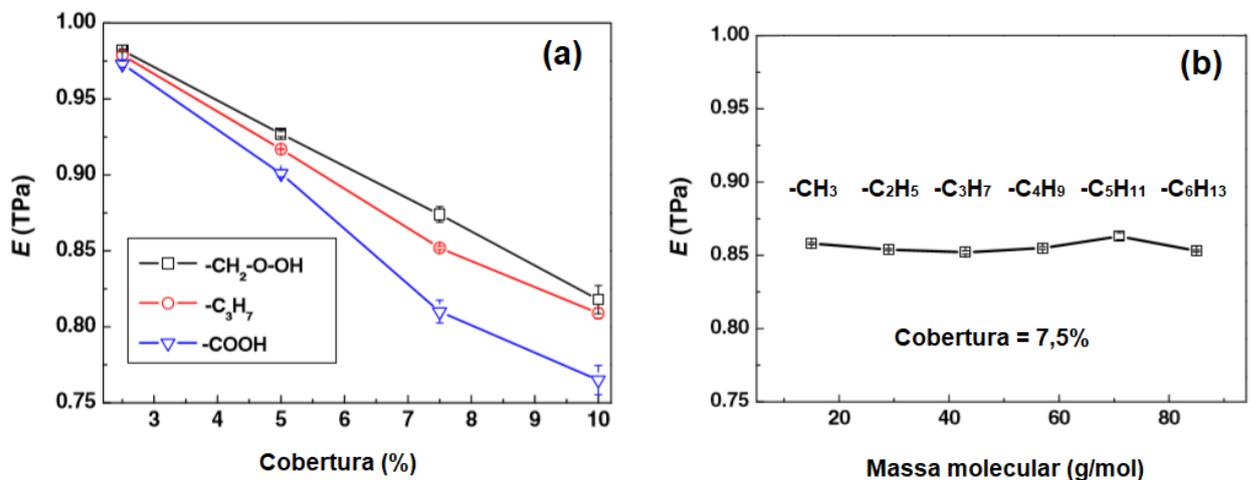
2.7.1 Propriedades mecânicas

Como a vida útil de dispositivos contendo OG em sua estrutura depende principalmente de suas propriedades mecânicas, estudá-las e avaliá-las é de grande importância para manter a qualidade dos produtos. Como a variedade de grupos funcionais na estrutura do OG é muito grande, suas propriedades podem ser ajustadas (ZHAO; LIU; LI, 2014). Lâminas de óxido de grafeno, obtidas pela

evaporação ou filtração da solução de OG, foram analisadas por Dikin *et al.* (2007), e após a avaliação de 31 amostras, o módulo de Young médio (propriedade mecânica que mede a rigidez de um material) das amostras foi de 32 GPa, com o maior sendo 42 ± 2 GPa, o que representa um valor maior se comparado com lâminas flexíveis de grafite, que podem variar de 6 a 42 GPa.

Diferentes grupos funcionais podem resultar em propriedades mecânicas distintas. Zheng *et al.* (2010) estudou essas diferenças para diversos grupos, como $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$ e afirmou que o módulo de Young reduz drasticamente ao aumentar a área de cobertura dos grupos funcionais na superfície do óxido de grafeno, e irá variar para mais ou para menos dependendo do grupo funcional que for abrangente na estrutura, visto na Figura 4.a. Já a massa molecular dos grupos funcionais não interfere na rigidez do material (Figura 4.b.).

Figura 4 – Efeitos na rigidez do OG pela porcentagem de cobertura de diferentes grupos funcionais (a) e diferentes massas moleculares (b)



Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2010).

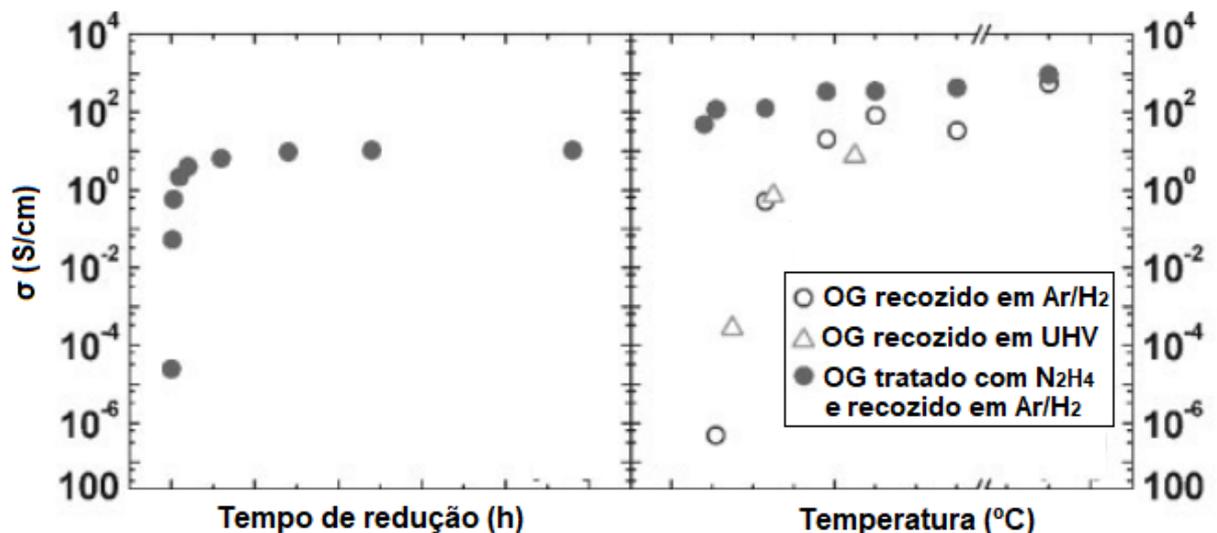
2.7.2 Propriedades eletrônicas

O óxido de grafeno é um material isolante como já citado anteriormente. Sua alta quantidade de carbonos hibridizados em sp^3 ligados com os grupos oxigenados tornam a resistência de folha (medida de resistência utilizada para caracterizar finas camadas de semicondutores) do material bastante elevada, por volta de 10^{10} Ω /quadrado, podendo apresentar valores ainda maiores (ZHAO; LIU; LI, 2014). É

possível diminuir essa resistividade através da redução do OG, como Gilje *et al.* (2007) mostra em seu estudo, a resistência de folha de um filme de óxido de grafeno reduz de $\sim 4 \times 10^{10}$ $\Omega/\text{quadrado}$ para $\sim 4 \times 10^6$ $\Omega/\text{quadrado}$ após ser reduzido.

Por consequência da redução do óxido de grafeno, ao diminuir a resistividade a condutividade elétrica do material irá crescer, sendo afetada pelo tempo e pela temperatura do processo de redução. Na medida em que esses parâmetros aumentam, a condutividade elétrica do OG aumenta de acordo, até chegar em uma saturação, como visto na Figura 5 (MATTEVI *et al.*, 2009).

Figura 5 – Condutividade elétrica do OG em função da temperatura e do tempo de redução



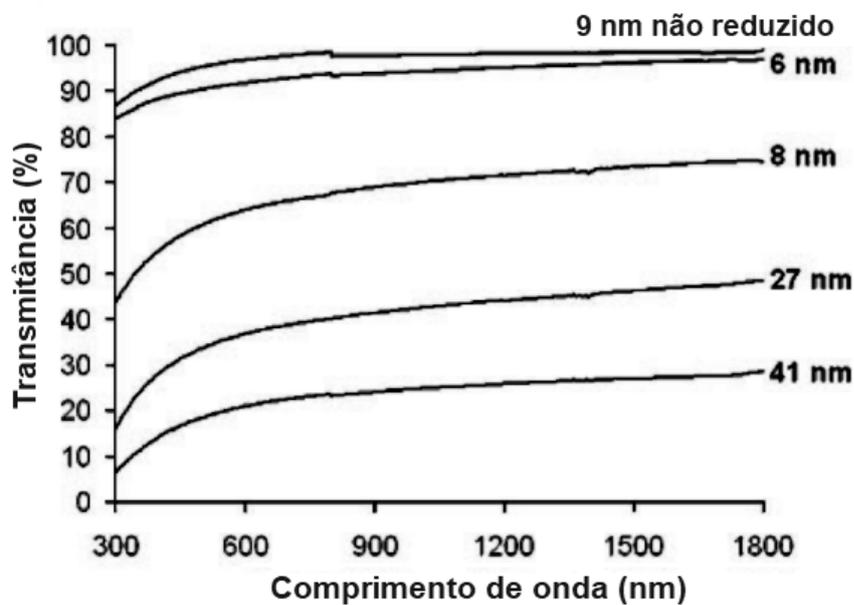
Fonte: Adaptado de Mattevi *et al.* (2009).

2.7.3 Propriedades ópticas

Tipicamente, a monocamada do óxido de grafeno é transparente, com elevada transmitância óptica na região visível do espectro eletromagnético devido sua estrutura ser atômicamente fina. OGs de elevada qualidade possuem transmitância óptica de 96% em um comprimento de onda de 550 nm, podendo aumentar ou diminuir esse valor ao alterar parâmetros como a espessura do óxido ou realizando o processo de redução. Estudos mostram que filmes de OG reduzido, possuindo espessura menor que 30 nm, são semitransparentes, ao mesmo tempo que o óxido de grafeno atômicamente fino pode possuir elevada transparência (ZHAO; LIU; LI, 2014). Estudos

feitos por Becerril *et al.* (2008) sobre o efeito da espessura do filme na sua transmitância mostram um aumento de aproximadamente 70% ao reduzir a espessura de 41 para 6 nm (Figura 6), além de confirmar um decréscimo na transmitância óptica do óxido de grafeno caso ele seja reduzido, apresentando valores de ~90% de transmitância para um óxido de grafeno reduzido com 6 nm, enquanto um não reduzido chega a 98% com 9 nm, como visto na Figura 6.

Figura 6 – Transmitância óptica de diferentes espessuras de filmes de óxido de grafeno



Fonte: Adaptado de Becerril *et al.* (2008).

2.8 COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO

Criar nanocompósitos híbridos, capazes de possuir diversas aplicações diferentes e que possuam melhorias em suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas e químicas é de grande interesse para a evolução da indústria e da tecnologia na atualidade. Segundo Dimiev e Eigler (2016), compósitos baseados em grafeno e óxido de grafeno vêm recebendo bastante foco nos últimos anos, e existem duas razões principais para esse sucesso: custo e performance. A melhoria no desempenho dos produtos de alta tecnologia proporcionado pela aplicação dos compósitos de OG torna o uso destes materiais economicamente viável, ganhando grande destaque na pesquisa.

O interesse por nanocompósitos feitos com base em camadas surgiu a partir dos nanocompósitos à base de silicato (Si_xO_y), que acabou levando a atenção dos pesquisadores para outros materiais em camadas, incluindo o óxido de grafeno (OKADA; USUKI, 2006). O interesse pela síntese de híbridos baseados em OG e polímeros veio do objetivo de atingir o nível máximo de esfoliação e dispersão, porém devido ao fato do óxido de grafeno possuir característica hidrofílica, o uso do material junto à polímeros orgânicos torna-se incompatível. Para resolver este problema, é preciso tornar o OG menos hidrofílico através da modificação de sua superfície, retirando parte dos grupos funcionais e assim podendo utilizá-lo para síntese de compósitos poliméricos (DIMIEV; EIGLER, 2016).

Diversos problemas operacionais impedem a aplicação de baterias de alta capacidade, que funcionam com base na reação de lítio com enxofre para formar Li_2S , como a natureza isolante do enxofre (S), a elevada variação de volume e o acúmulo de Li_2S e Li_2S_2 , que irão atuar como isolantes no processo de carga-descarga (YAMIN; PELED, 1983). Para reduzir esses problemas, Lightcap e Kamat (2012) sugerem o uso de OG e OG reduzido para compor o cátodo de enxofre, atuando como ponto de ancoragem para grupos aceitadores ou doadores de elétrons devido aos grupos funcionais (como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e epóxidos) presentes na estrutura do material, enquanto a estrutura bidimensional promove a formação de filmes que melhoram o desempenho eletroquímico das baterias Li-S.

Além disso, compósitos com base em OG possuem ótima capacidade de detecção, adsorção e remoção de íons de metais pesados da água. Darabdhara *et al.* (2019) desenvolveram um compósito de óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de prata capaz de detectar a presença de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} em soluções, em função da sua elevada área superficial e grande número de sítios ativos, o que facilita a detecção destes metais. Já Liu *et al.* (2011) relataram a aplicação de magnetita e óxido de grafeno para adsorver íons de Co (II), substituindo materiais que realizam este processo de forma limitada. A Tabela 3 reúne estes e diversos outros compósitos sintetizados nos últimos anos por pesquisadores, resumindo a aplicação de cada um deles.

Tabela 3 – Diferentes compósitos baseados em óxido de grafeno e suas respectivas aplicações

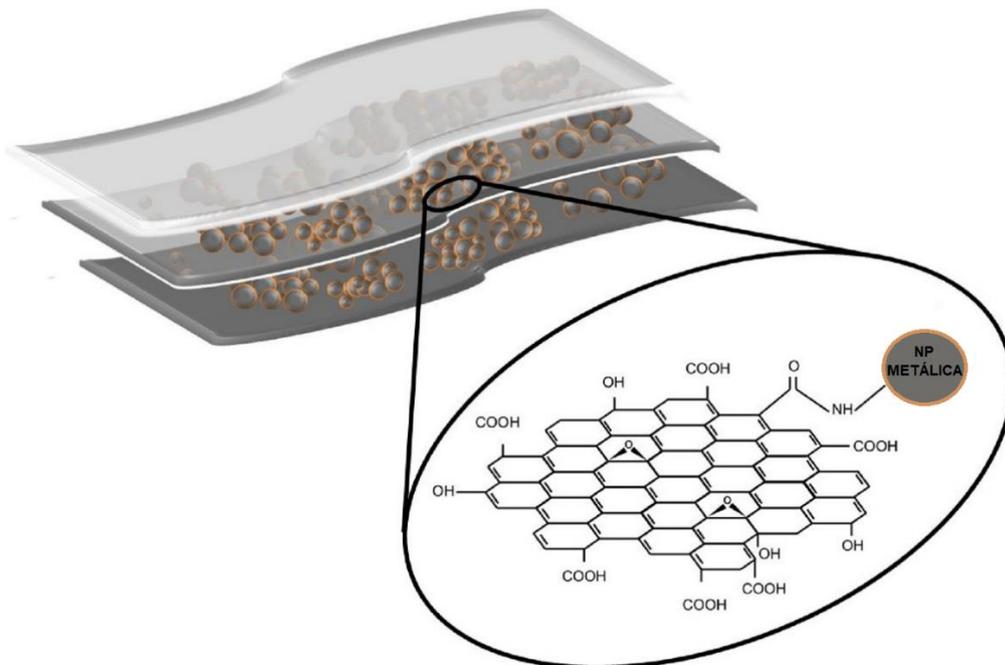
Autor	Compósito sintetizado	Aplicação
Shi <i>et al.</i> (2014)	Celulose magnética e óxido de grafeno	Adsorção de azul de metileno de soluções aquosas
Wang <i>et al.</i> (2019)	Aerogel contendo nitrogênio, resorcinol formaldeído e óxido de grafeno	Material superelástico, anticorrosivo e resistente a chamas
Park <i>et al.</i> (2017)	Oxalato de estanho e óxido de grafeno reduzido	Baterias de lítio recarregáveis
Liu <i>et al.</i> (2011)	Magnetita e óxido de grafeno	Adsorção de cobalto (II) de efluentes
Liu <i>et al.</i> (2018)	Óxido de grafeno reduzido revestido com TiO ₂	Material de longa vida útil para baterias de íons de sódio
Sun <i>et al.</i> (2013)	FeOOH amorfo e óxido de grafeno reduzido	Baterias de lítio
Dai <i>et al.</i> (2018)	Poliamidoxima e óxido de grafeno magnético	Extração de urânio (VI) de soluções aquosas em campo ultrassônico
Yan <i>et al.</i> (2016)	Superfície com pH ajustável de quitosana e óxido de grafeno	Adsorvente para remoção de vários poluentes da água
Chen <i>et al.</i> (2015)	Akaganeíta e óxido de grafeno	Adsorção de arsênio

Fonte: Autor (2019).

2.9 ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Em um cenário ideal, ao misturar dois ou mais compostos, o compósito resultante deverá possuir as propriedades de todos os ingredientes pelo menos parcialmente (DIMIEV; EIGLER, 2016). O desenvolvimento de novos materiais com diferentes aplicações pode ser elaborado a partir da dispersão de nanopartículas metálicas sobre os materiais semelhantes ao grafeno, já que a estrutura de sua extensa superfície é plana e organizada, o que facilita a imobilização das NPs na extensão do material (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015). A estrutura do óxido de grafeno decorado com nanopartículas metálicas é representada pela Figura 7.

Figura 7 – Lâminas de óxido de grafeno decoradas com nanopartículas metálicas



Fonte: Adaptado de Tancredi *et al.* (2018).

Segundo Tancredi *et al.* (2018), a implementação de nanopartículas de ferro na estrutura do óxido de grafeno mostrou resultados promissores quando o compósito foi testado em aplicações como plataforma para detecções eletroquímicas, absorção e separação por magnetismo, bem como agente de contraste para ressonâncias magnéticas. Chandra *et al.* (2010) desenvolveram um compósito de ferro e óxido de grafeno reduzido capaz de remover 99,9% de arsênio da água através da adsorção do contaminante. A adição das nanopartículas aprimora o processo por serem

facilmente separadas da solução através da formação de um campo magnético suficiente para atrair as NP e separar as fases.

Além disso, o comportamento eletrônico exclusivo do óxido de grafeno e as excelentes propriedades catalíticas das nanopartículas de ferro foram base para produção de um compósito que atua como plataforma eletroquímica de detecção e avalia o comportamento eletrocatalítico de diferentes tipos de compostos eletroativos como NADH, nitrito, dopamina, ácido ascórbico e outros (TEYMOURIAN; SALIMI; KHEZRIAN, 2013). A demonstração da efetividade do sensor é apresentada na Tabela 4, comparando um método analítico padrão para determinação de nitrito com o compósito sintetizado.

Tabela 4 – Determinação de nitrito em amostra de alimento

Amostra	Quantidade de nitrito detectada (ppm)	
	Método de Griess	Sensor de estudo
1	71,09 ± 2,06	72,85 ± 3,69
2	95,33 ± 1,64	98,19 ± 3,2

Fonte: Adaptado de Teymourian, Salimi e Khezrian (2013).

Usualmente, as deposições de NP metálicas são feitas através de processos químicos ou processos físicos. A deposição por vapor químico é um exemplo de processo químico, assim como a rota de síntese pelo processo sol-gel. Como rota física é utilizada a ablação por laser e a pulverização catódica (*magnetron sputtering*), sendo processos que proporcionam deposições de alta qualidade, principalmente ao utilizar metais simples como cobre e prata (LIMA; GUARANY; ARAÚJO, 2006).

A pulverização catódica dispõe de algumas variações em seu processo, dentre elas está o *magnetron sputtering*, fenômeno que ocorre ao aplicar-se uma descarga elétrica a um gás inerte aprisionado em uma câmara em vácuo, gerando íons energéticos que ao colidir com a superfície de um sólido irão “ejetar” os átomos ou moléculas desta superfície, deslocando-se até um substrato onde irão condensar e permanecer em sua superfície. Com diferentes tempos de processo, é possível depositar sobre o material desde baixas quantidades de átomos até um filme sobre a superfície inteira do material (FERREIRA, 2016).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, bem como os métodos de preparo e caracterização da amostra para realização deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

O grafite utilizado foi cedido pela Nacional de Grafite LTDA, da linha Micrograf 99835HP, com granulometria média de 25 μm e teor de carbono de 99,9%.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do óxido de grafeno

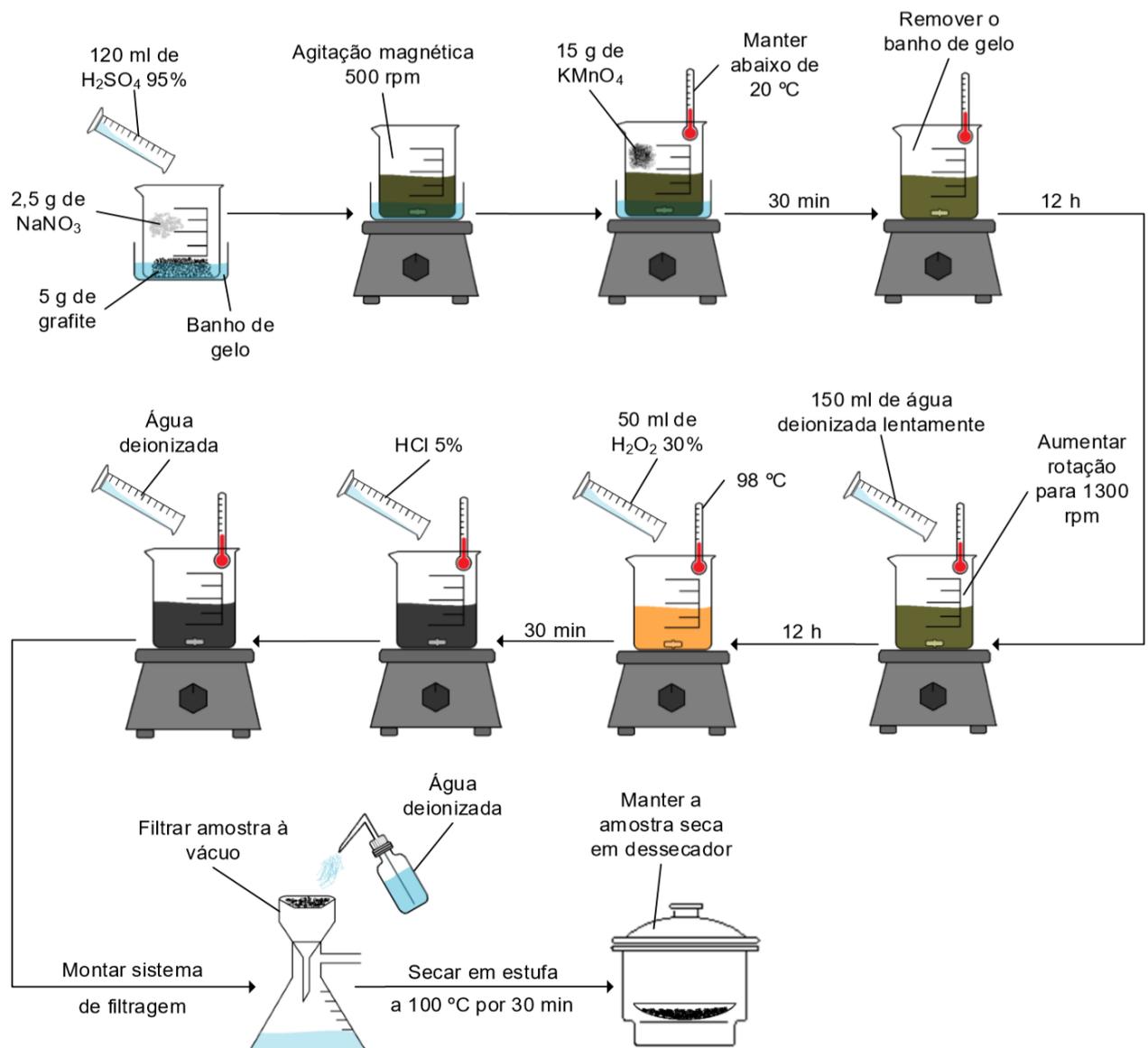
O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método modificado de Hummers, conforme realizado nas pesquisas de Zhang *et al.* (2010) e Oliveira, Poletto e Severo (2018). Inicialmente, grafite e NaNO_3 foram misturados com 120 ml de H_2SO_4 95% em um Becker de 500 ml. A mistura foi deixada em banho de gelo e sob agitação em agitador magnético da Didática SP por 30 min, a 500 rpm. Ainda sob agitação, adicionou-se 15 g de KMnO_4 à solução para manter a temperatura do sistema abaixo de 20 °C. A temperatura foi controlada com termômetro da Incoterm. O banho de gelo foi removido e a mistura continuou sob agitação constante durante 12 h a temperatura ambiente.

Posteriormente, aumentando a rotação do sistema para 1300 rpm, adicionou-se, lentamente, 150 ml de água deionizada à solução até atingir uma temperatura de 98 °C e uma coloração amarelada. A mistura diluída foi então agitada durante 12 h. Em seguida, 50 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% foram adicionados ao sistema para remoção do KMnO_4 , e após 30 min adicionou-se 5 ml de HCl 5%, seguido de água deionizada, para remover o H_2O_2 e o H_2SO_4 do sistema, mantendo sob agitação por mais 30 min. Todos os reagentes apresentam grau de pureza para análise, e as marcas de cada um deles são as seguintes: NaNO_3 da Dinâmica, H_2SO_4 e HCl da F. Maia, KMnO_4 da Cinética e H_2O_2 da Neon.

Para separar a fase sólida da fase líquida, montou-se um sistema de filtração a vácuo e lavou-se a amostra com água deionizada até atingir pH neutro. Por fim, o

OG em pó foi seco em estufa da Quimis, modelo B252 a 100 °C durante 1 h, e a amostra seca foi mantida em dessecador para evitar a umidade. A Figura 8 apresenta o fluxograma com a rota química utilizada para produção do óxido de grafeno.

Figura 8 – Fluxograma das etapas de síntese do óxido de grafeno



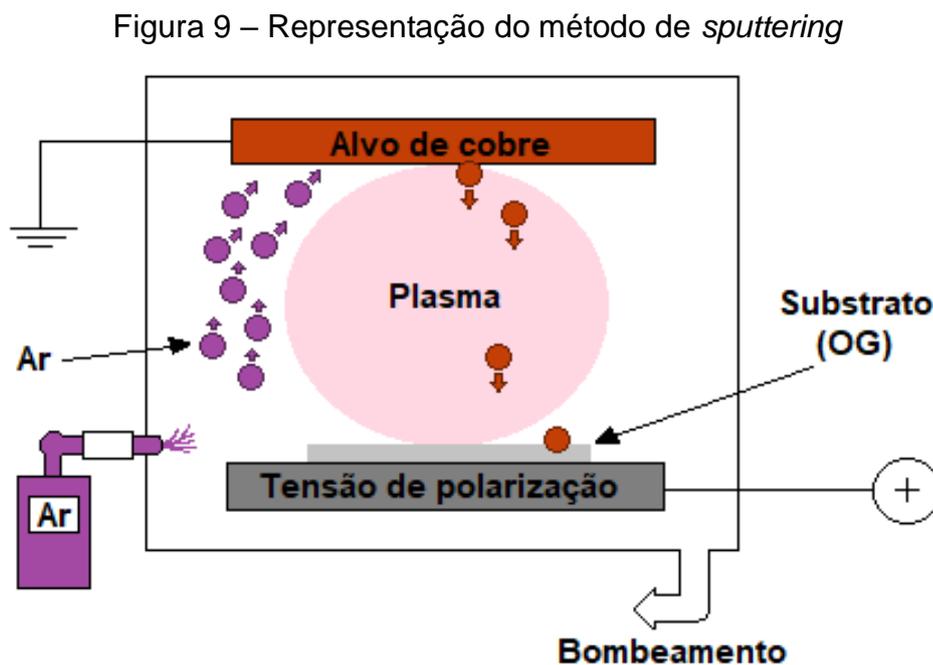
Fonte: Autor (2019).

3.2.2 Deposição de nanopartículas de cobre via *magnetron sputtering* sobre o óxido de grafeno

A deposição das nanopartículas de cobre foi realizada através do método de *sputtering* (ou pulverização catódica) pelo equipamento de *magnetron sputtering*,

localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT), da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O método consiste em decorar as camadas do óxido de grafeno através da ejeção de átomos de uma superfície alvo de cobre por bombardeamento de íons energéticos, depositando estes átomos sob a amostra de OG (substrato) em forma de nanopartículas. Para realizar o método de *magnetron sputtering* foram utilizados três tempos de deposição: 1, 2 e 3 min, e duas potências de operação: 20 e 50 W.

O alvo de cobre a ser pulverizado foi colocado em uma câmara de vácuo sobre o cátodo, juntamente com o substrato (OG), que fica sobre o ânodo, e o bombardeamento de íons foi feito com argônio (Ar). Os íons acelerados colidem com o alvo, transferindo momento para os átomos que são então ejetados do alvo e depositam-se sobre o substrato de OG pulverizado. A Figura 9 representa, de forma resumida, o funcionamento da pulverização catódica.



Fonte: Autor (2019).

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A morfologia do óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre (OG/CuNP) foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura

com emissão de campo (MEV-FEG). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo MIRA 3. O equipamento foi operado com tensão de aceleração de 5 kV e está localizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. Para verificar a presença dos diferentes elementos químicos no OG/CuNP, foi realizada a análise de espectroscopia por dispersão de energia no mesmo equipamento onde foi realizada a microscopia eletrônica de varredura.

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar a formação dos grupos funcionais no óxido de grafeno, foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, tanto no grafite antes da oxidação como no óxido de grafeno pelo método de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados em espectrofotômetro Nicolet iS10 da Thermo Scientific, localizado no Laboratório de Polímeros (LPOL) na Universidade de Caxias do Sul, utilizando 32 varreduras, com resolução nominal de 4 cm^{-1} e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.2.5 Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS)

A quantidade de cobre depositada no óxido de grafeno foi avaliada por espectrometria de absorção atômica de chama, e realizou-se no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM), localizado na Universidade de Caxias do Sul. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica AAnalyst 200 da Perkin Elmer, pela técnica de absorção de chama ar-acetileno. O OG/CuNP foi digerido em ácido nítrico de acordo com método 999.10 proposto pela AOAC.

3.2.6 Estudo da resistividade elétrica

Com o intuito de avaliar a condutividade elétrica do OG/CuNP, realizou-se um estudo da condutividade e resistividade elétrica, com base em dados da literatura, de compósitos semelhantes ao óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

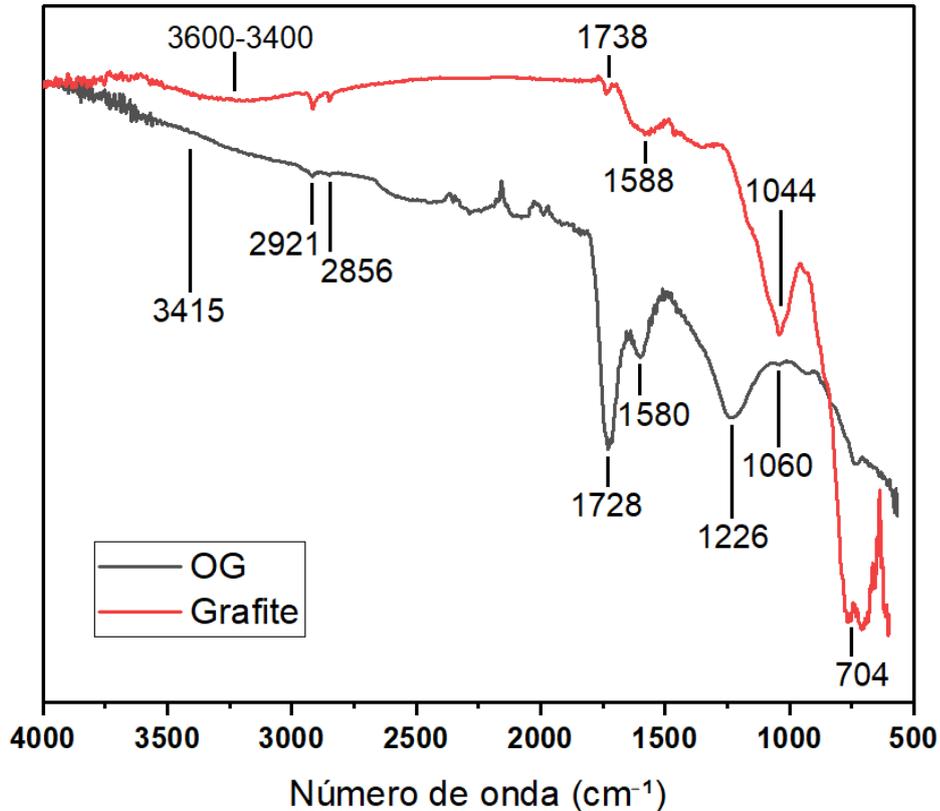
4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 10 está representado o espectro que apresenta as bandas características do grafite e do OG, podendo assim identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra. Para o grafite, é possível observar bandas em $3600-3400\text{ cm}^{-1}$, $2921-2856\text{ cm}^{-1}$, 1738 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} e, por fim, 704 cm^{-1} . Estudos realizados por Alam, Kumar e Sharma (2017) mostram que a banda representada em $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ é característica dos grupos hidroxila (OH-), a banda em $2921-2856\text{ cm}^{-1}$ está associada aos grupos C-H alifáticos (carbonos primários e terciários), em 1738 cm^{-1} , a banda é correspondente à ligações C=O, em 1588 cm^{-1} refere-se à grupos CH_2 e as bandas 1044 cm^{-1} e 704 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à ligações C-O associada com álcoois e fenóis e à grupos de anel aromático monossustituído.

Para o óxido de grafeno, as bandas observadas estão em 3415 cm^{-1} , $2921-2856\text{ cm}^{-1}$, 1728 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . A primeira e mais fraca banda apresentada refere-se ao grupo das hidroxilas, em 3415 cm^{-1} , já as bandas em 2921 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} , assim como no grafite, são características aos grupos C-H alifáticos (carbonos primários e terciários). Em 1728 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , são observadas bandas correspondentes à ligações C=O e CH_2 , respectivamente. A banda 1226 cm^{-1} corresponde ao alongamento C-O do grupo epóxi e a banda 1060 cm^{-1} ao alongamento C-O do grupo alcóxi, resultados também observados por Bera *et al.* (2018) e por Chen *et al.* (2013).

Com isso, é possível concluir que os grupos funcionais foram sintetizados de forma efetiva. As bandas apresentadas são características do óxido de grafeno, como descrito por Chen *et al.* (2013), podendo confirmar a eficácia do método de síntese utilizado.

Figura 10 – Espectros de FTIR das amostras de grafite e OG

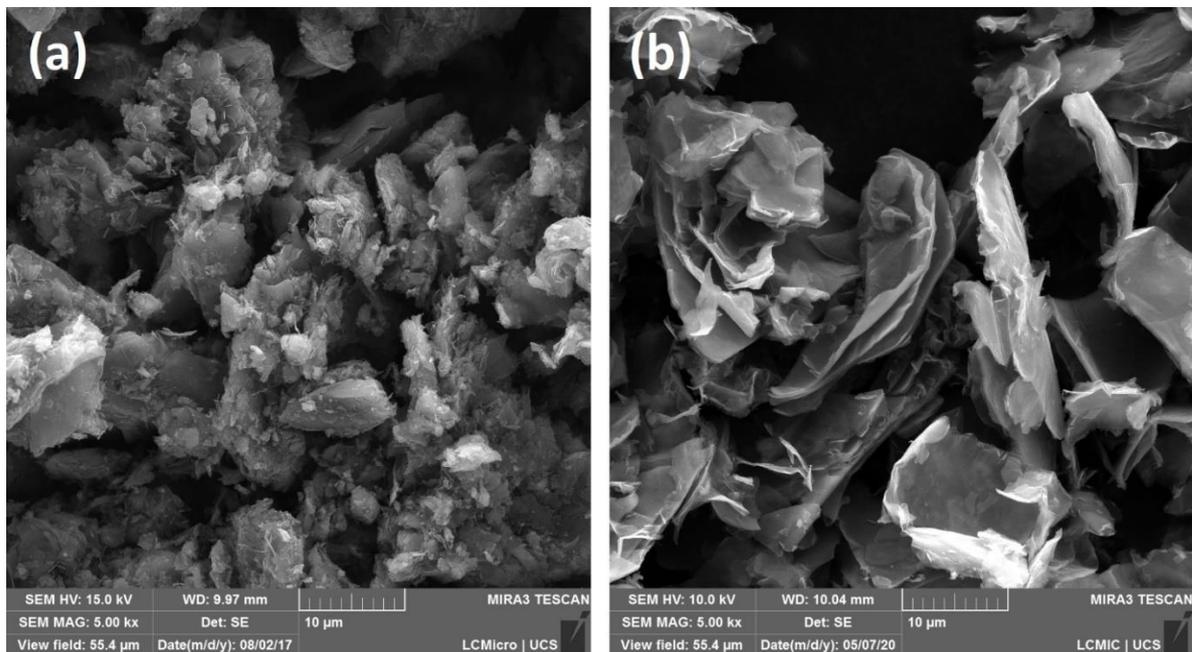


Fonte: Autor (2020).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

O estudo da morfologia e da estrutura das amostras de grafite, OG puro e óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. A Figura 11.a. apresenta a micrografia da amostra de grafite, e é possível observar a presença de pequenos agregados na superfície do material, morfologia característica de uma amostra de grafite, como descrito por Shih *et al.* (2010). Já a Figura 11.b. deixa clara a formação de lamelas após o processo de oxidação e tratamento ácido do grafite, observado também por Safarpour, Khataee e Vatanpour (2015). A adição de grupos oxigenados na estrutura gráfitica do material tem como consequência essas lâminas, tornando a morfologia mais rugosa.

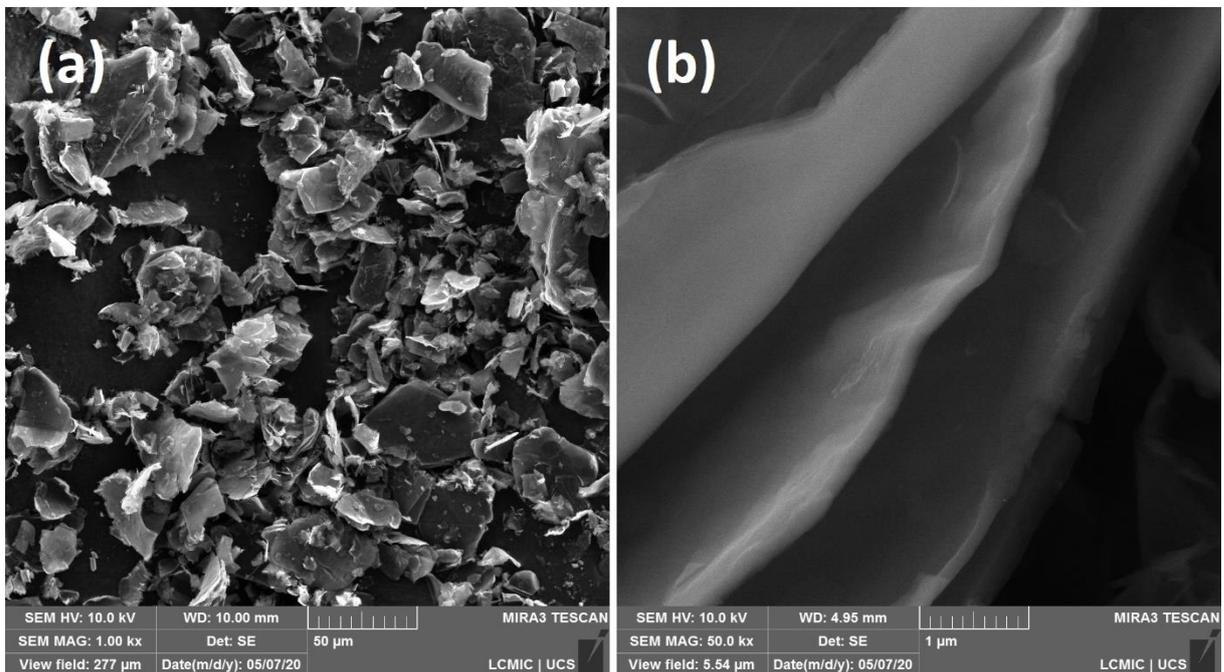
Figura 11 – Micrografias de MEV-FEG das amostras de: (a) Grafite (5000x); (b) OG (5000x)



Através da Figura 12.a. é possível analisar o tamanho médio das lâminas de OG, estando essas aproximadamente entre 20 e 100 μm. Estes tamanhos podem variar muito dependendo da região da amostra que está sendo analisada, e Pan e Aksay (2011) afirmam que amostras de OG sintetizadas a partir do método de Hummers podem apresentar lamelas com comprimento inferior a 5 μm e comprimentos superiores a 220 μm.

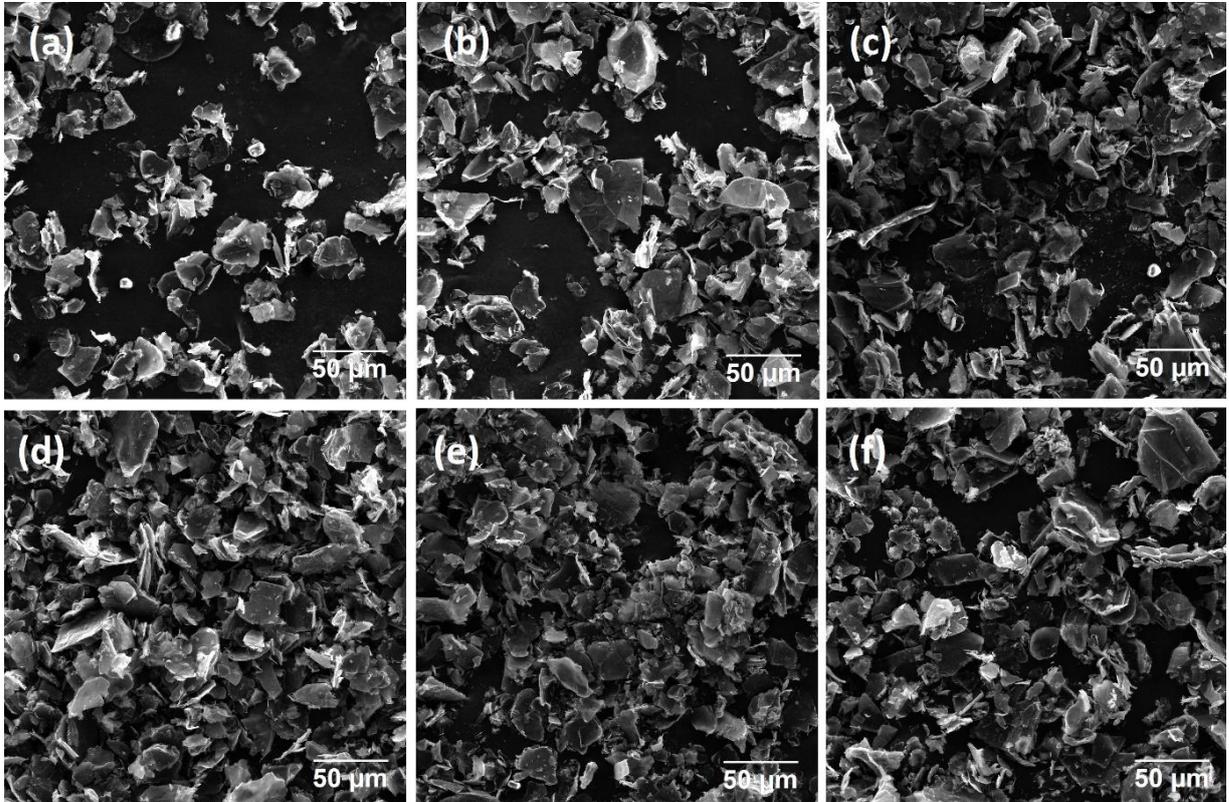
Pode-se observar com mais clareza a presença das estruturas em forma de folhas de duas dimensões no OG através da Figura 12.b. É visível como os filmes estão dispostos um acima do outro de modo que fiquem empilhados, além de serem levemente mais espessos nas bordas. Isso ocorre devido os grupos funcionais que contêm oxigênio serem combinados principalmente nas bordas do OG, comportamento também observado por Alam, Kumar e Sharma (2017). A espessura dessas lâminas formadas estão em torno de 0,15 μm ao serem medidas pela escala da imagem. Como Pan e Aksay (2011) citam, a síntese do OG através do método de Hummers resulta em lâminas com uma espessura que pode variar entre 100 e 200 nm, valor este que muda muito pouco no processo síntese, independentemente da rota química utilizada.

Figura 12 – Micrografias de MEV-FEG do óxido de grafeno com magnitude de (a) 1000x e (b) 50000x



A morfologia das amostras pode ser observada através das imagens apresentada na Figura 13, que traz a microscopia das amostras tratadas em uma potência de 20 W durante (a) 1 min, (b) 2 min e (c) 3 min, e por uma potência de 50 W durante (d) 1 min, (e) 2 min e (f) 3 min, todas com uma magnificação de 1000x. É possível constatar que os resíduos gerados destes processos são morfologicamente semelhantes entre si, concluindo que a deposição das nanopartículas de cobre não interfere na morfologia granulada do óxido de grafeno, já que a formação de aglomerados do metal se da em escala nanométrica, como verificado por Nasrollahzadeh *et al.* (2015).

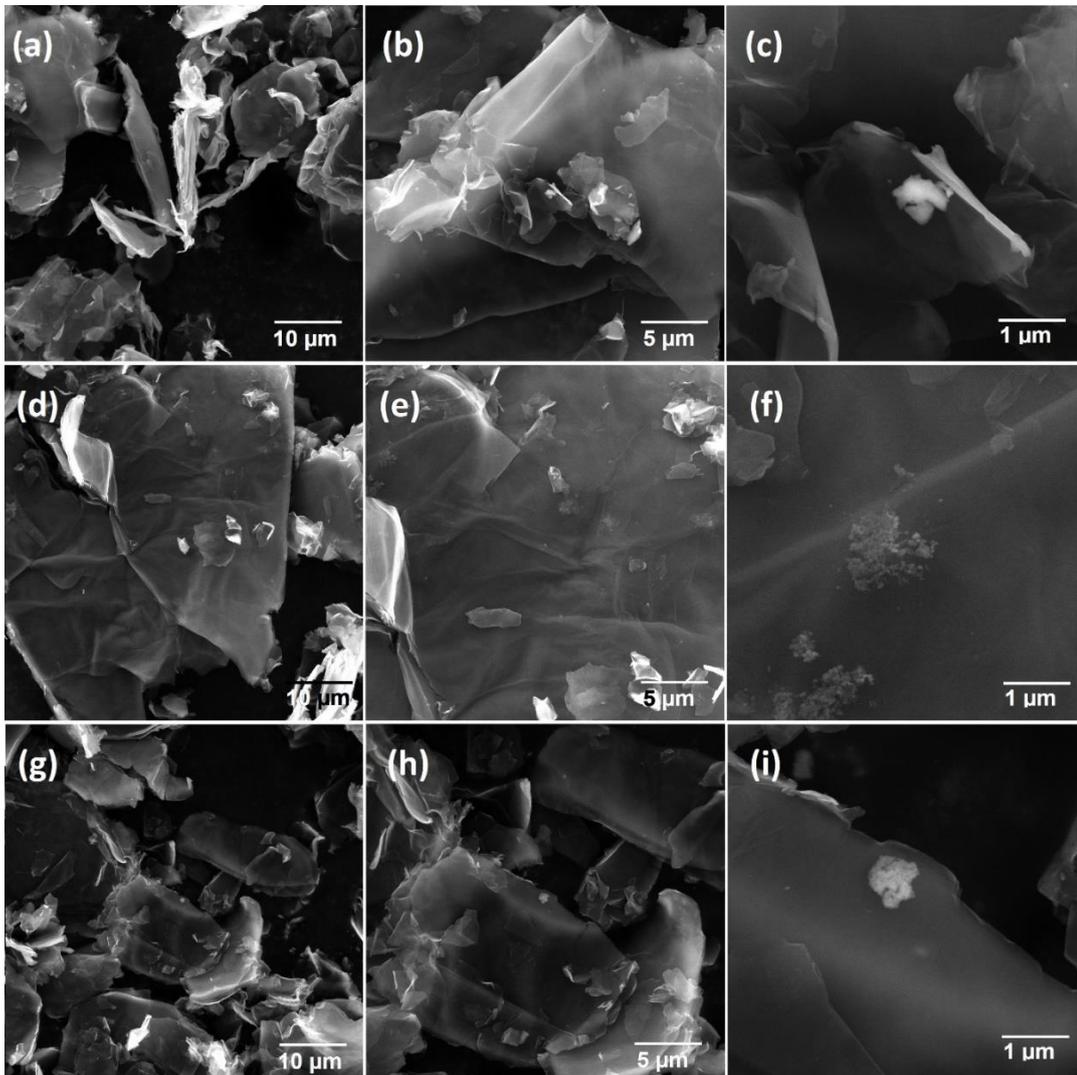
Figura 13 – Micrografias de MEV-FEG com magnitude de 1000x dos OG/CuNP para os tempos de: (a) 1 min; (b) 2 min e (c) 3 min com potência de operação de 20 W e (d) 1 min; (e) 2 min e (f) 3 min com potência de operação de 50 W



Para comparar a influência entre os tempos de deposição das nanopartículas no OG na potência de operação de 20 W, a Figura 14 apresenta as micrografias para os tempos de 1 min com uma magnitude de 5000x (Figura 14.a.), 10000x (Figura 14.b.) e 50000x (Figura 14.c.), 2 min para as mesmas magnitudes, respectivamente (d; e; f) e 3 min (g; h; i), também para as magnitudes de 5000x, 10000x e 50000x, respectivamente. É possível observar que há a formação de pequenos aglomerados em todas as estruturas. As Figuras 14.c., 14.f. e 14.i. apresentam com mais clareza estes aglomerados, que estão na faixa de 0,5 µm a 1 µm.

Conforme observado por Feng *et al.* (2017), as nanopartículas de cobre depositadas em materiais semelhantes ao grafeno apresentam uma estrutura de agregados distribuídos de forma não uniforme em grupos isolados. Acredita-se então que os aglomerados em evidência nas Figuras 14.c., 14.f. e 14.i. são pequenos grupos de óxido de cobre depositados sobre o OG.

Figura 14 – Micrografias de MEV-FEG das amostras tratadas com potência de operação de 20 W para: (a; b; c) 1 min; (d; e; f) 2 min e (g; h; i) 3 min

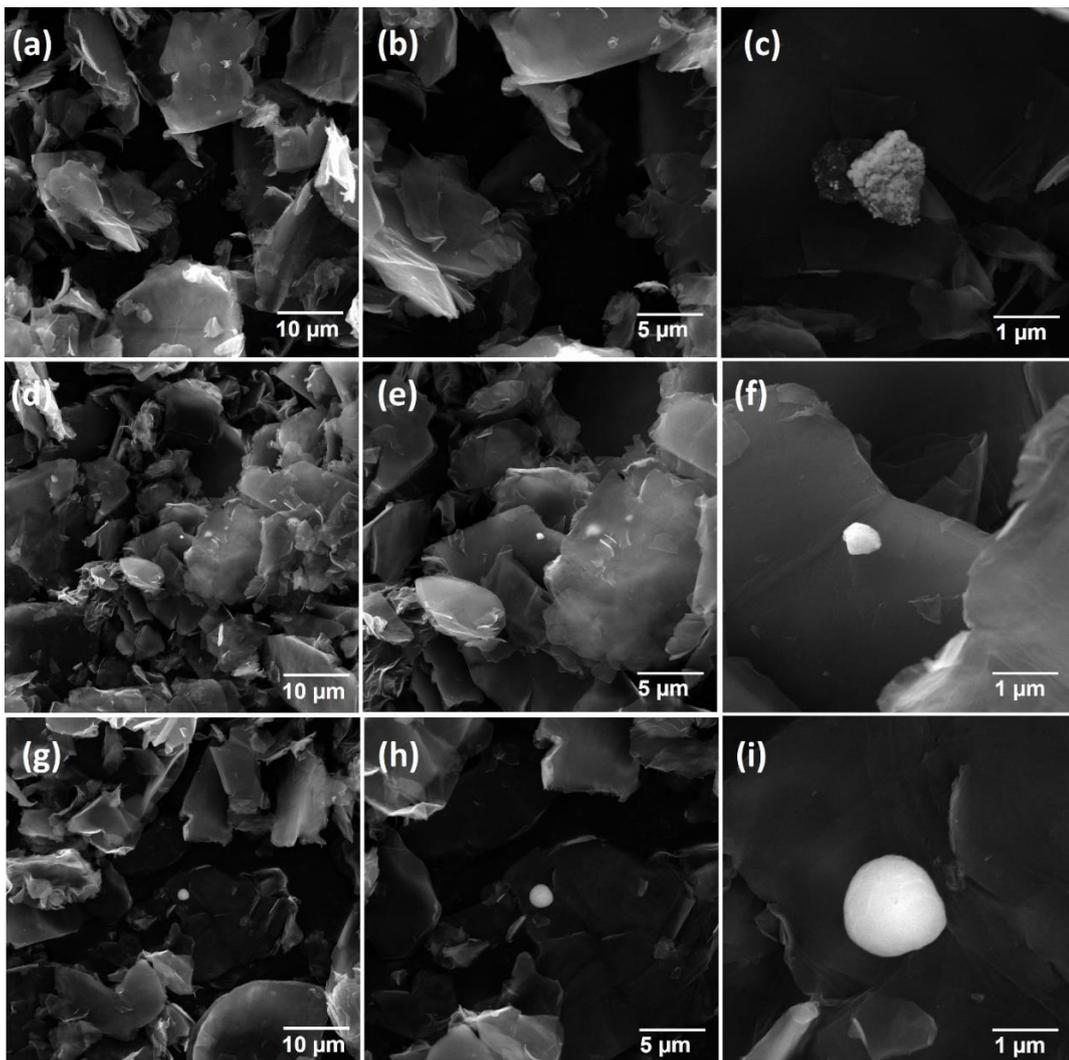


Da mesma forma que para potência de 20 W, as micrografias para as amostras tratadas com potência de operação de 50 W são apresentadas na Figura 15. As Figuras 15.a., 15.b. e 15.c. apresentam as amostras preparadas com 1 min de deposição. As amostras sintetizadas com 2 min de deposição estão nas Figuras 15.d., 15.e. e 15.f, e as preparadas com 3 min de deposição são exibidas nas Figuras 15.g., 15.h. e 15.i.. Para cada tempo, as magnitudes são respectivamente 5000x, 10000x e 50000x. De maneira geral, as lamelas de OG/CuNP não variam sua estrutura e morfologia conforme eleva-se o tempo de deposição ou aumenta-se a potência de operação do *magnetron sputtering*, como pode ser observado nas Figuras 14.a., 14.d. e 14.g..

Com o aumento da potência, os aglomerados que são formados na superfície do OG diferem dos formados na potência de 20 W. É possível observar que em 2 e 3 min os agregados de partículas aparentam estar mais reluzentes do que os observados anteriormente. Presume-se que estes aglomerados mais esbranquiçados são resultado de impurezas formadas em algum momento durante o processo de síntese do OG, tendo em vista que as nanopartículas de cobre não aglomeram-se de maneira uniforme e esférica, como observado nas Figuras 15.f. e 15.i.

É possível observar, na Figura 15.c., o mesmo comportamento analisado previamente, onde o pequeno aglomerado de partículas ocorre de maneira desuniforme, presumindo-se ser um pequeno grupo de óxido de cobre depositado sobre a superfície do óxido de grafeno. Essa estrutura característica de uma nanopartícula metálica foi também observada por Nasrollahzadeh *et al.* (2015).

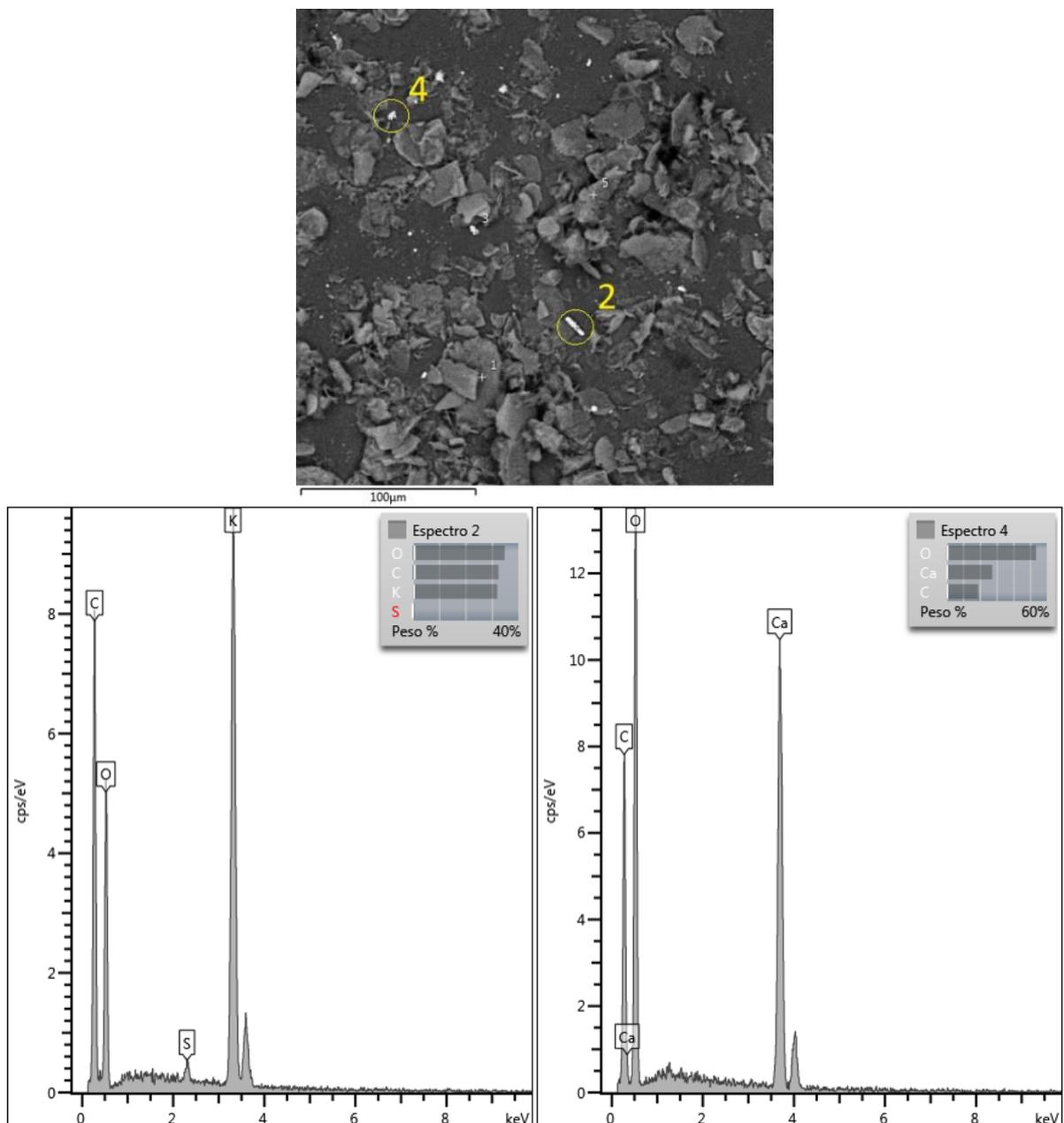
Figura 15 – Micrografias de MEV-FEG das amostras tratadas com potência de operação de 50 W para: (a; b; c) 1 min; (d; e; f) 2 min e (g; h; i) 3 min



4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

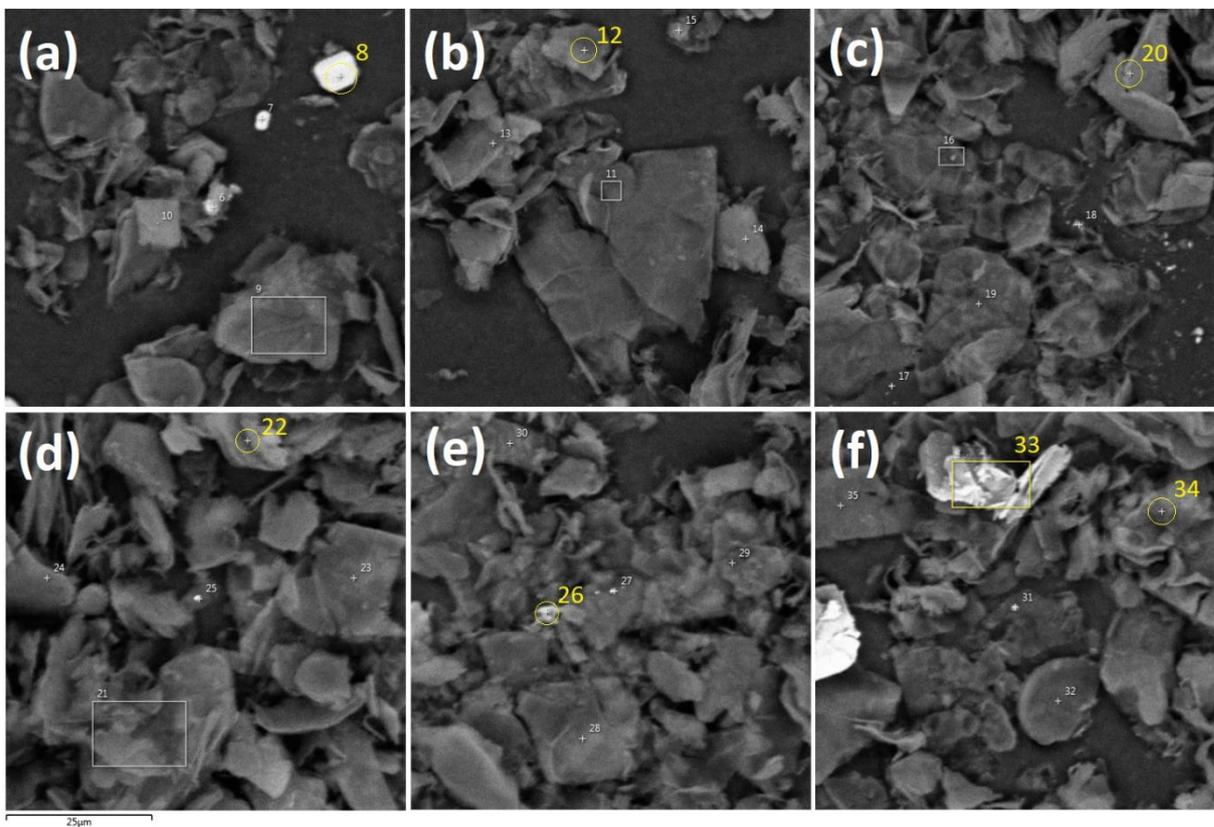
A análise qualitativa do OG puro foi realizada através da espectroscopia de raio X por dispersão em energia e pode ser observada na Figura 16. Por se tratar de uma amostra de óxido de grafeno puro, era esperado que apenas carbono e oxigênio compusessem a amostra. Porém, é possível observar através da micrografia que existem regiões de aglomerados que, analisados através dos espectros, são compostos por cálcio, potássio e enxofre. Essas impurezas são consequências diretas da rota química de síntese do óxido de grafeno, gerando um agregado de partículas.

Figura 16 – Micrografia e espectros de EDS do OG



A varredura por EDS foi realizada para todas as amostras, e as regiões mapeadas para cada uma delas estão apresentadas na Figura 17. Cada imagem evidencia um espectro, sendo as Figuras 17.a., 17.b., 17.c., 17.d. e 17.e. correspondentes às amostras de OG/CuNP tratadas a 20 W durante 1, 2 e 3 min e 50 W durante 1 e 2 min, respectivamente. A Figura 17.f. apresenta a região de varredura da amostra tratada a 50 W e 3 min, e destaca as duas áreas onde foi realizado o mapeamento dos espectros.

Figura 17 – Micrografias das áreas de varredura para análise de EDS nas amostras de OG preparadas a: (a) 20 W, 1 min; (b) 20 W, 2 min; (c) 20 W, 3 min; (d) 50 W, 1 min; (e) 50 W, 2 min; (f) 50 W, 3 min

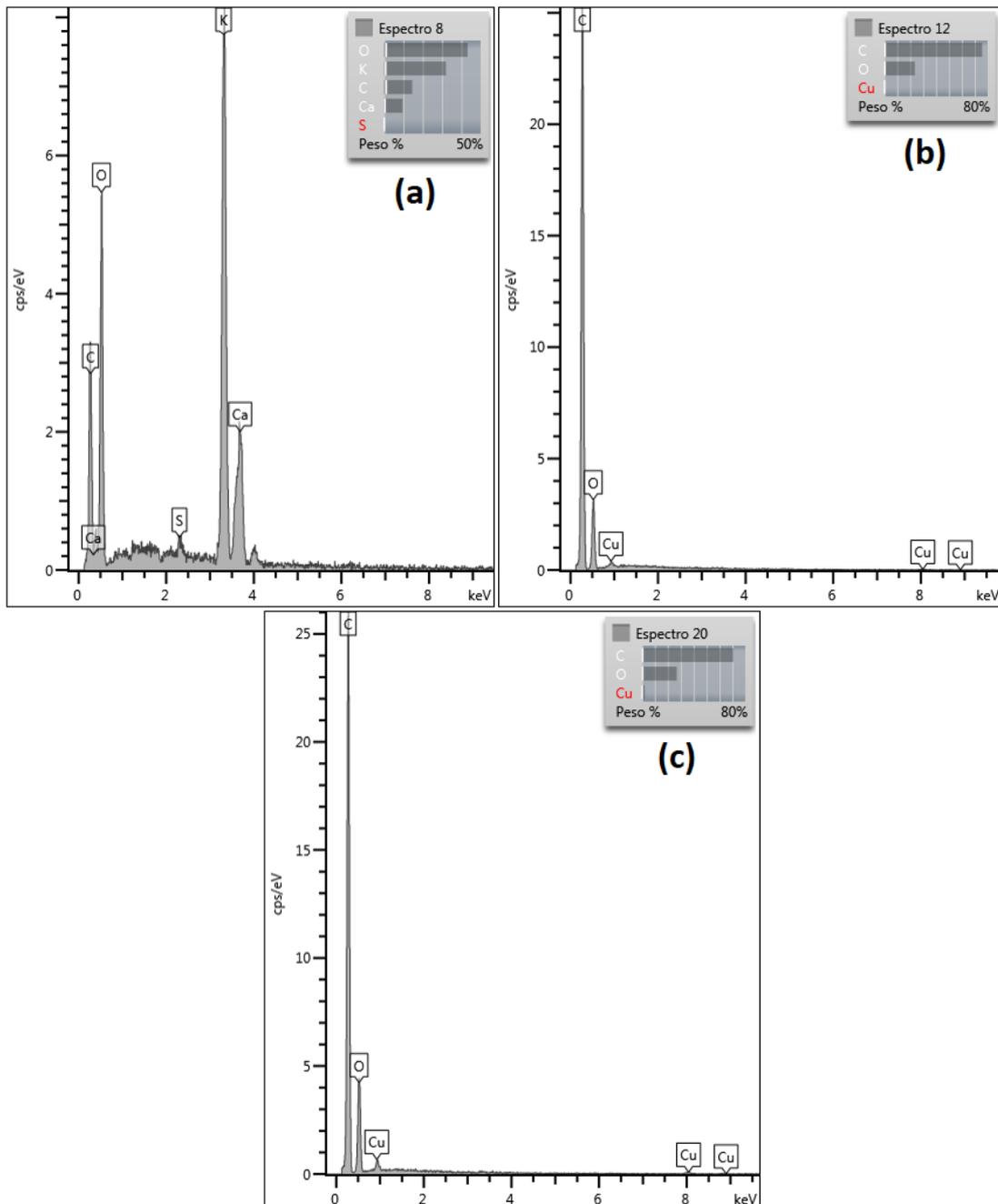


A Figura 18 apresenta os espectros de EDS das amostras tratadas na potência de 20 W para os 3 tempos de deposição: 1 min (a), 2 min (b) e 3 min (c). Na Figura 18.a. é possível constatar a presença das impurezas citadas anteriormente: cálcio, potássio e enxofre, além de não haver a existência de cobre. Pode-se concluir que os parâmetros de 20 W e 1 min de deposição não são suficientes para depositar as nanopartículas.

Com 20 W e 2 min, fica evidente a pequena presença de cobre, como visto na Figura 18.b.. Na Figura 18.c. o mesmo comportamento é observado, sendo a maior

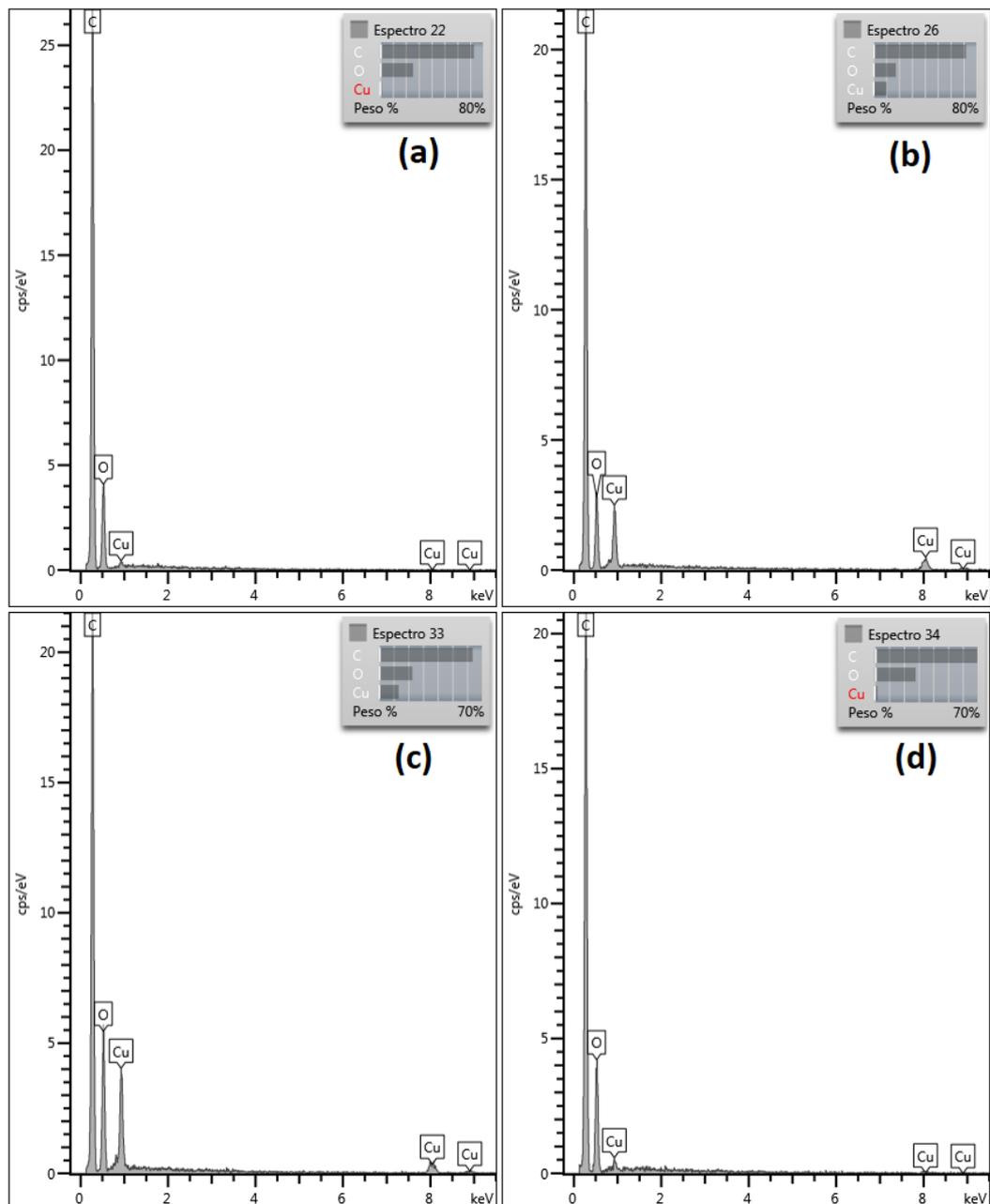
parte formada por carbono e oxigênio (cerca de 99%) e o restante constituído por cobre. Pode-se afirmar, então, que a potência de 20 W não é suficiente para que haja uma deposição considerável de cobre na superfície do óxido de grafeno, levando em consideração que os espectros apresentados são os que evidenciaram a presença de cobre, e as regiões de mapeamento que não estão em destaque na Figura 17 não apresentaram a existência de cobre, apenas carbono, oxigênio e impurezas.

Figura 18 – Espectros de EDS para amostras tratadas a 20 W e (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min



Os espectros da Figura 19 exibem os tempos de deposição de (a) 1 min, (b) 2 min e (c; d) 3 min para uma potência de operação de 50 W. A amostra preparada com 1 min de deposição apresentou as mesmas características que as amostras tratadas a 20 W: baixa concentração de cobre por região de varredura. Com 2 min de operação, o cobre aparece em maior quantidade comparado aos espectros anteriores. Para 3 min, a concentração de cobre na região chega próxima de 13%, além de estar presente em mais de uma região na área de varredura, conforme visto nas Figuras 19.c. e 19.d..

Figura 19 – Espectros de EDS para amostras tratadas a 50 W e (a) 1 min; (b) 2 min; (c; d) 3 min

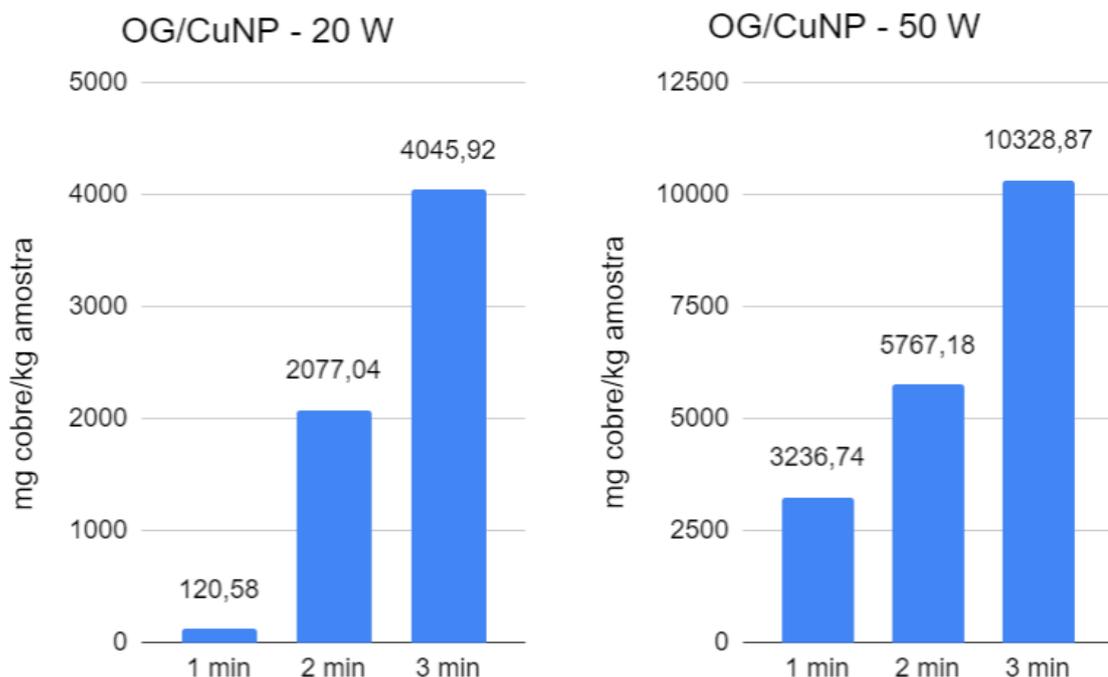


Pode-se concluir que conforme o aumento da potência e do tempo de deposição, a eficácia do processo também aumenta. Para a potência de 20 W não houve deposição considerável de cobre na superfície do OG. Em 50 W, a partir de 2 min, o cobre depositado aparece em maior quantidade, ocorrendo também em mais de uma região para 3 min de deposição.

4.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (FAAS)

O teor de cobre total para o óxido de grafeno puro e para todas as amostras decoradas com as nanopartículas de cobre, analisado através da espectrometria de absorção atômica de chama, pode ser observado na Figura 20. Conforme já observado nas análises anteriores, à medida que aumenta-se o tempo de deposição, mais nanopartículas aderem à amostra de OG. É possível observar um aumento gradual de cobre total nas amostras tratadas com uma potência de 20 W assim que o tempo de deposição aumenta. O mesmo acontece para as amostras tratadas a 50 W, porém com valores mais elevados em comparação aos 20 W, provável consequência da maior potência de operação. O OG puro apresenta uma pequena quantidade de cobre, resultado de uma possível contaminação da amostra durante o processo de síntese.

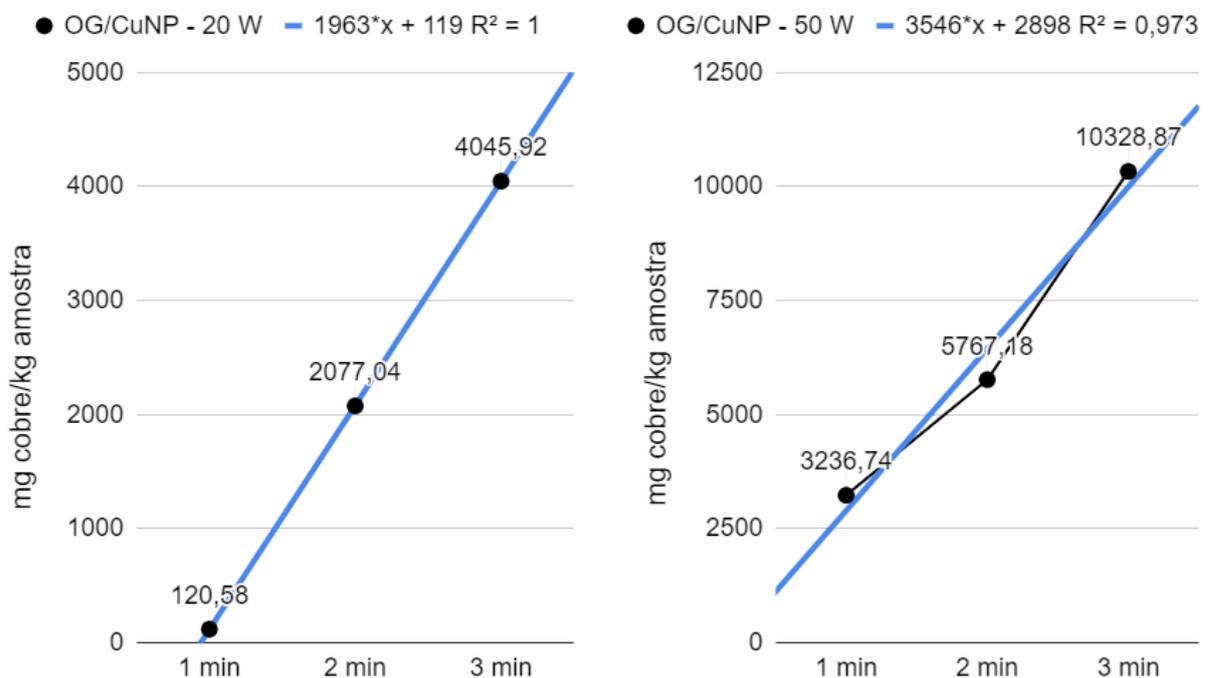
Figura 20 – Comparação dos tempos de deposição para cada potência



Fonte: Autor (2020).

Ao comparar os tempos de deposição para cada uma das potências individualmente, é possível observar com mais clareza o aumento com tendência linear da quantidade de cobre total em cada uma das amostras em função do tempo. Pode-se concluir então que à medida que o tempo de deposição aumenta, a deposição de cobre sobre a amostra também aumenta, e a tendência linear das equações para as potências de tempos testados pode ser observada na Figura 21.

Figura 21 – Tendência linear para a quantidade total de cobre em relação ao tempo de deposição

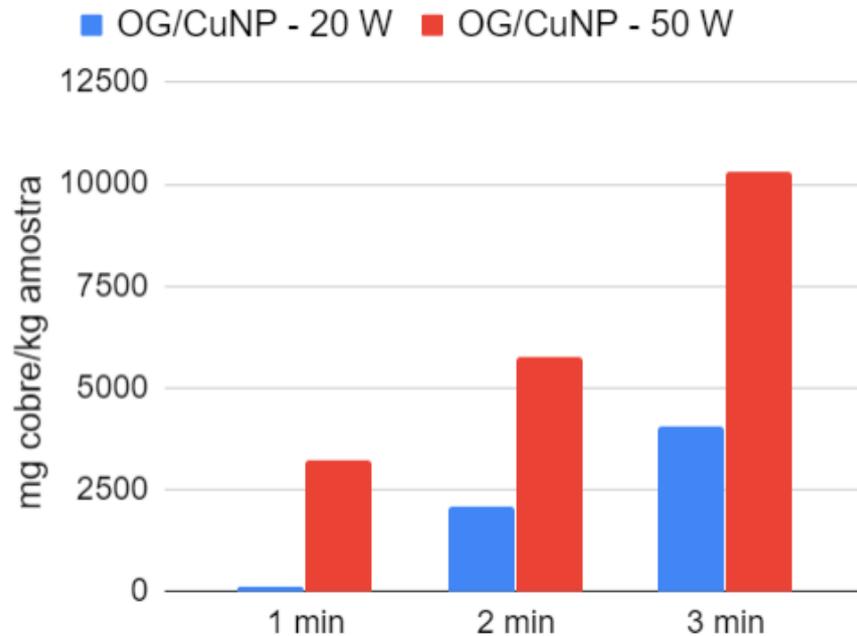


Fonte: Autor (2020).

Na Figura 22 pode-se observar a influência da potência de operação na deposição das nanopartículas metálicas. É visível a diferença de cobre total depositado nas amostras tratadas a 20 W e 50 W, sendo consideravelmente maior na maior potência de deposição. Para a potência mais baixa, 1 min de deposição é praticamente insuficiente para que haja um resultado considerável. Já ao comparar o tempo de 1 min para 50 W e o tempo de 2 min para 20 W, tem-se um valor superior para uma maior potência e menor tempo, sendo aproximadamente 3200 mg cobre/kg amostra para 1 min/50 W e pouco mais de 2000 mg cobre/kg amostra para 2 min/20 W. Além disso, o menor tempo para maior potência resultou em um valor próximo ao valor de maior tempo para menor potência.

Com isso, pode-se concluir que a potência de operação tem influência direta na deposição das nanopartículas. Uma maior potência resulta em valores mais elevados, necessitando de um menor tempo de operação para haver uma maior deposição.

Figura 22 – Comparação das potências de operação



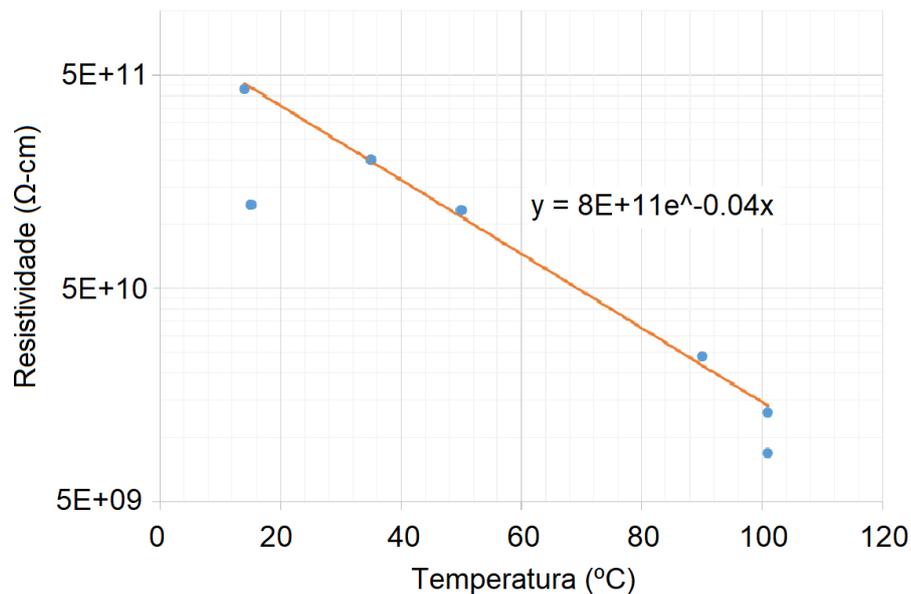
Fonte: Autor (2020).

4.5 ESTUDO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Tendo em vista o decreto de pandemia de COVID-19 (Novo Coronavírus) realizado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o estado de emergência e ordem de quarentena decretados pelos governos federal e estadual em março de 2020, com medidas restritivas de circulação de pessoas determinadas para conter o vírus, a realização deste trabalho precisou ser adaptada. Dessa forma, a análise de resistividade elétrica que seria determinada através do método de quatro pontas teve que ser cancelada. O método seria feito a partir da compressão do óxido de grafeno em pó, previamente seco, formando discos de 2 cm de diâmetro e com espessura de aproximadamente 2 mm. Não sendo possível esse preparo, o estudo agora será feito analisando diferentes metodologias utilizadas na literatura para avaliar a resistividade elétrica de compósitos semelhantes ao OG/CuNP.

Para compreender o comportamento da condutividade dos nanocompósitos de OG, o primeiro estudo da resistividade é realizado sobre o óxido de grafeno puro. A análise de Devlin *et al.* (2014) mostra que a resistividade elétrica de uma lâmina de óxido de grafeno com espessura entre 20 e 36 μm , em temperatura ambiente, é de aproximadamente $7,5 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$, apresentando uma diminuição da resistividade conforme a temperatura aumenta, como visto na Figura 23.

Figura 23 – Resistividade do OG em função da temperatura

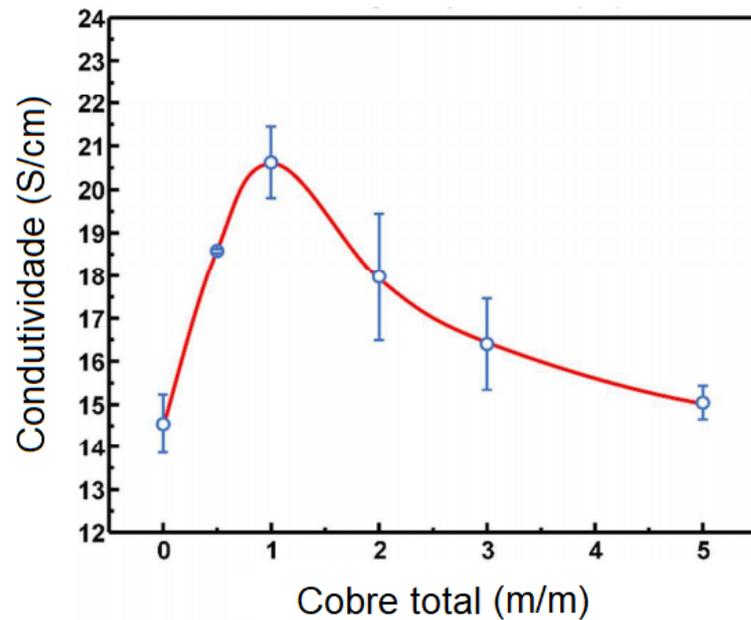


Fonte: Adaptado de Devlin *et al.* (2014).

Ao adicionar cobre na estrutura do óxido de grafeno, é de se esperar que sua resistividade diminua e, conseqüentemente, a sua condutividade aumente. Estudos realizados por Iskandar *et al.* (2018) mostram a influência da porcentagem em massa (m/m) de cobre em óxido de grafeno reduzido na condutividade do material. É possível observar através da Figura 24 que o acréscimo de 0,5 e 1 da porcentagem em massa de cobre na amostra eleva a condutividade elétrica, resultando em 18,5 S/cm e 20,5 S/cm, respectivamente.

Por outro lado, quando a concentração de cobre aumenta (2, 3 e 5 m/m) a condutividade elétrica das amostras diminui em relação ao pico observado. Isso ocorre devido a presença de óxido de cobre nas amostras analisadas, como Cu_2O e CuO , compostos que apresentam uma elevada resistividade elétrica.

Figura 24 - Efeito da porcentagem em massa de cobre na condutividade do óxido de grafeno reduzido



Fonte: Adaptado de Iskandar *et al.* (2018).

Dessa forma, conclui-se que o aumento de cobre total na amostra possui efeito direto na resistividade do composto, onde a mesma irá diminuir conforme aumenta-se a quantidade de cobre. A presença de óxidos nas amostras também tem impacto na resistividade do material, já que são isolantes elétricos e irão diminuir a condutividade conforme aumenta-se suas concentrações.

5 CONCLUSÃO

O óxido de grafeno foi sintetizado de forma efetiva conforme observado no espectro de FTIR apresentando os grupos oxigenados nas bandas específicas e comprovando a eficácia do método de Hummers na síntese do óxido de grafeno. O uso de grafite comercial como matéria-prima para síntese do OG utilizando-se uma rota química é viável e pode ser utilizado para o desenvolvimento de materiais à base de óxido de grafeno.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a formação das lâminas finas de óxido de grafeno sobrepostas entre si. Foi possível constatar, através da formação de pequenos aglomerados na superfície do OG, que a deposição das nanopartículas de cobre foi eficiente para todos os parâmetros utilizados. Além disso, observou-se a presença de pequenas impurezas na estrutura das amostras, provenientes da rota química de síntese do OG. A análise por EDS comprova a presença destas impurezas, além de confirmar a existência de cobre nas amostras. As regiões de mapeamento analisadas mostram o aumento da concentração de cobre conforme eleva-se o tempo e a potência de deposição.

A influência direta do tempo de deposição e da potência de operação na concentração de cobre total depositada pode ser confirmada pela espectrometria de absorção atômica de chama. Para cada potência, o aumento do tempo acresce diretamente o teor de cobre. Ainda, a potência mais elevada resulta em uma deposição mais eficaz com um menor tempo de deposição, tendo em vista que o menor tempo para 50 W apresenta uma quantidade de cobre próxima ao maior tempo para 20 W.

O estudo da resistividade de compostos semelhantes ao OG/CuNP mostrou que a presença de óxidos de cobre na amostra reduz drasticamente a condutividade, aumentando a resistividade do material. Por outro lado, a presença de cobre em amostras de óxido de grafeno reduzido aumenta consideravelmente a condutividade do compósito.

Deste modo, a obtenção de um nanocompósito de óxido de grafeno e cobre é viável e eficaz através dos métodos apresentados. Os resultados exibidos neste trabalho podem ser utilizados em estudos futuros para possíveis aplicações do OG/CuNP, bem como a avaliação de diferentes parâmetros de deposição e suas interferências nos resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos neste trabalho, é aceitável afirmar que diferentes parâmetros de síntese podem ser de grande eficácia para a obtenção de um material com excelentes propriedades. Pode-se, por exemplo, testar diferentes tempos de deposição de cobre no *magnetron sputtering* para uma potência de 50 W, confirmando que, com o aumento deste tempo, a quantidade de cobre total por quilograma de OG irá aumentar. Também, a partir disto, será possível verificar se a resistividade elétrica do material irá diminuir, aumentando sua condutividade, conforme a proporção de cobre na amostra cresce.

Além dos diferentes parâmetros que podem ser explorados, diferentes análises podem ser feitas no material que foi obtido neste trabalho. A condutividade térmica é uma dessas propriedades, onde poderá ser estudada a influência da quantidade de cobre na condução de energia térmica do material.

Os estudos envolvendo o compósito de óxido de grafeno e nanopartículas de cobre podem resultar em materiais promissores para tecnologia. Resta estudar quais são as melhores opções de síntese desse material, bem como lapidar as propriedades e características mais eficazes para diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S.; ALI KHAN, M.; MOHAMMAD, F. Graphene/nickel oxide-based nanocomposite of polyaniline with special reference to ammonia sensing. **ACS Omega**, v. 3, n. 8, p. 9378–9387, 2018.
- ALIOFKHAZRAEI, M. *et al.* **Graphene Science Handbook: Fabrication Methods**. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463–470, 2008.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London**, p. 249-259, 1859.
- CORDEIRO, G. L. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. 2018. 121 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - CNEN/SP, São Paulo, 2018.
- CHEN, M. *et al.* Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level. **Chemosphere**, v. 130, p.52-58, 2015.
- CHENG, Y. *et al.* Facile synthesis of reduced graphene oxide/silver nanoparticles composites and their application for detecting heavy metal ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 787, p. 683–693, 2019.
- COSTA, C. B. *et al.* Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2015.
- DAI, Z. *et al.* Preparation of polyamidoxime/magnetic graphene oxide composite and its application for efficient extraction of uranium (VI) from aqueous solutions in an ultrasonic field. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, v. 63, n. 11, p.4215-4225, 2018.
- DARABDHARA, G. *et al.* Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 115, 2019.
- DEVLIN, C. *et al.* Resistivity comparison of graphene oxide and graphene oxide-silver nanocomposite paper. **Naecon 2014 - IEEE National Aerospace And Electronics Conference**, v. 5, n. 8, p. 123-132, jun. 2014.
- DIKIN, D. A. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, n. 7152, p. 457–460, 2007.

DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene Oxide: Fundamentals and Applications**. Chichester: Wiley, 2017.

DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p.228-240, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

FERNANDES, A. *et al.* Graphene Oxides Coated Paper as a Substrate to Paper Spray Ionization Mass Spectrometry for Creatinine Determination in Urine Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 5, p. 1074–1081, 2019.

FERREIRA, N. **Deposição e caracterização de filmes Fe-Cr-Ni-N obtidos por pulverização catódica**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

GAO, W. **Graphene oxide: Reduction recipes, spectroscopy, and applications**. Los Alamos: Springer, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**, p. 11–19, 2009.

GILJE, S. *et al.* A chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 3394–3398, 2007.

GRAPHENE FLAGSHIP. **The history of graphene**. 2017. Disponível em: <<https://graphene-flagship.eu/the-history-of-graphene>>. Acesso em: 13 set. 2019.

ISKANDAR, F. *et al.* The influence of copper addition on the electrical conductivity and charge transfer resistance of reduced graphene oxide (rGO). **New Journal Of Chemistry**, v. 42, n. 19, p. 16362-16371, 2018.

KOVTYUKHOVA, N. I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 771–778, 1999.

LIGHTCAP, I. V.; KAMAT, P. V. Graphitic design: prospects of graphene-based nanocomposites for solar energy conversion, storage, and sensing. **Accounts Of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p.2235-2243, 2012.

LIMA, E.; GUARANY, C.; ARAÚJO, E. Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 203-208, 2006.

LIU, M. *et al.* Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 51, p.25234-25240, 2011.

LIU, Y. *et al.* Ultrasmall TiO₂-coated reduced graphene oxide composite as a high-rate and long-cycle-life anode material for sodium-ion batteries. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 17, p.14818-14826, 2018.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MATTEVI, C. *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 16, p. 2577–2583, 2009.

MECONI, G. M.; TOMOVSKA, R.; ZANGI, R. Adsorption of CO₂ gas on graphene-polymer composites. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, n. March, p. 92–105, 2019.

NAEEM, H. *et al.* Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 199–211, 2019.

NASROLLAHZADEH, M. *et al.* Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. **Rsc Advances**, v. 5, n. 14, p.10782-10789, 2015.

OKADA, A.; USUKI, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. **Macromolecular Materials And Engineering**, v. 291, n. 12, p.1449-1476, 2006.

OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 3, n. 6, p. 2–6, 2018.

PARK, J. *et al.* Synthesis and electrochemical reaction of tin oxalate-reduced graphene oxide composite anode for rechargeable lithium batteries. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 31, p.25941-25951, 2017.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

SHI, H. *et al.* Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 3, p.1108-1118, 2014.

SUN, L.. Structure and synthesis of graphene oxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2019.

SUN, Y. *et al.* Synthesis of amorphous FeOOH/reduced graphene oxide composite by infrared irradiation and its superior lithium storage performance. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 20, p.10145-10150, 2013.

TANCREDI, P. *et al.* Step-by-step synthesis of iron-oxide nanoparticles attached to graphene oxide: A study on the composite properties and architecture. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p.255-263, 2018.

TEYMOURIAN, H.; SALIMI, A.; KHEZRIAN, S. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. **Biosensors And Bioelectronics**, v. 49, p.1-8, 2013.

WANG, L. *et al.* Superelastic, anticorrosive, and flame-resistant nitrogen-containing resorcinol formaldehyde/graphene oxide composite aerogels. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p.10873-10879, 2019.

YAN, H. *et al.* PH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.1397-1405, 2016.

YAMIN, H.; PELED, E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. **Journal Of Power Sources**, v. 9, n. 3, p.281-287, 1983.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *Quo vadis?* **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHANG, K. *et al.* Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. **Chemistry Of Materials**, v. 22, n. 4, p.1392-1401, 2010.

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene Oxide: Physics and Applications**. New York: Springer, 2014.

ZHENG, Q. *et al.* Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets. **Carbon**, v. 48, n. 15, p. 4315–4322, 2010.