

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

GERSON HENRIQUE DA SILVA CRUZ

Funcionalização de superfícies de vidros planos comerciais com óxido de grafeno

São Paulo
2022

GERSON HENRIQUE DA SILVA CRUZ

Funcionalização de superfícies de vidros planos comerciais com óxido de grafeno

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de maio de 2022

Assinatura do autor:  _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

CRUZ, GERSON HENRIQUE DA SILVA

Funcionalização de superfícies de vidros planos comerciais com óxido de grafeno / G. H. D. S. CRUZ -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

78 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.VIDROS PLANOS COMERCIAIS 2.GRAFENO 3.ÓXIDO DE GRAFENO
4.DIP COATING 5.MOLHABILIDADE I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho aos meus filhos e minha esposa, com amor e gratidão pelo apoio, carinho e presença ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade e ajuda na elaboração desse trabalho.

A minha família, em especial, a minha esposa e filhos pelo carinho, apoio e incentivo. Ao meu orientador professor Dr. Samuel Márcio Toffoli agradeço o apoio, orientação, confiança, compreensão e por todo o conhecimento transmitido.

A professora Dra. Ticiane Sanches Valera agradeço a colaboração, explicações, direcionamento e a disponibilização dos laboratórios e equipamentos que foram essenciais para a elaboração desse trabalho.

Aos professores Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho e Dr. Antônio Hortêncio Munhoz Júnior, agradeço por terem participado da banca examinadora e contribuído com as sugestões e comentários.

Ao professor Dr. Marcio Yee agradeço o apoio e ajuda na realização dos ensaios.

A professora Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini do Instituto de Física DFAP USP agradeço o empréstimo do equipamento.

A secretária da pós-graduação Suellen Alves agradeço a prestatividade e o constante apoio.

Agradeço a todos os técnicos de laboratório e em especial ao Daniel Luiz Rodrigues Junior do Labmicro PMT POLI USP, Ricardo Cardoso Rangel do LSI POLI USP e Igor Yamamoto Abe do LME POLI USP pela paciência e prestatividade na realização dos ensaios.

Agradeço os colegas do laboratório LABPOL PMT USP pelas dicas, parceria e apoio, muito obrigado Kleber Vacciola, Natália Barros, Carla Almêda Correia, Éder Baroni, Abel Cardoso, Hugo Rafael, Pedro Garcia e todos os demais alunos e técnicos.

RESUMO

Cruz, Gerson Henrique da Silva. **Funcionalização de superfícies de vidros planos comerciais com óxido de grafeno**. 2021. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Agregar novas propriedades a materiais já bastante conhecidos, combinando-os com novos materiais, tem-se tornado bastante recorrente nos últimos anos, especialmente por conta do avanço da nanotecnologia. Dentre os materiais recentes mais estudados, estão os derivados da grafita, tais como o grafeno e o óxido de grafeno. A fim de estudar-se a funcionalização da superfície de um vidro, conferindo ao sistema filme depositado-vidro novas propriedades, filmes de óxidos de grafeno foram depositados sobre a superfície de placas de vidro plano comercial do tipo sodo-cálcico. O método utilizado para obtenção do óxido de grafeno foi o de Hummers modificado. Para a deposição do filme, foram utilizados os métodos de gotejamento e dip-coating. As amostras obtidas foram analisadas por meio das técnicas de MEV (com EDS acoplado), DRX, FTIR, Raman, espectroscopia UV/VIS e, através do método da gota séssil, as novas superfícies tiveram suas energias de superfície determinadas. Os resultados obtidos até o momento demonstram que é possível modificar-se as propriedades de placas de vidro plano comercial através da deposição de filmes de óxido de grafeno.

Palavras-chave: Vidros planos comerciais. Grafeno. Óxido de grafeno.

ABSTRACT

Cruz, Gerson Henrique da Silva. **Functionalization of commercial flat glass surfaces with graphene oxide**. 2021. 79f. Thesis (Master's in Metallurgical and Materials Engineering) – Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Adding new properties to well-known materials, combining them with new materials, has become quite recurrent in recent years, especially due to the advancement of nanotechnology. Among the most studied recent materials are those derived from graphite, such as graphene and graphene oxide. In order to study the functionalization of a glass surface, giving the deposited film-glass system new properties, graphene oxide films were deposited on the surface of commercial soda-lime type flat glass plates. The method used to obtain graphene oxide was the modified Hummers. For film deposition, the drip and dip-coating methods were used. The samples obtained were analyzed through the techniques of SEM (with EDS coupled), DRX, FTIR, Raman, UV/VIS spectroscopy and, through the sessile drop method, the new surfaces had their surface energies determined. The results obtained so far demonstrate that it is possible to modify the properties of commercial flat glass plates through the deposition of graphene oxide films.

Keywords: Commercial flat glasses. Graphene. Graphene oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do Vidro Sodo-Cálcico [16]	21
Figura 2 - Processo de fabricação de vidros planos – Float [11].....	21
Figura 3 - Estrutura do vidro sodo-cálcico com filme de água na superfície [16]	23
Figura 4 – Métodos de modificação da superfície do vidro, adaptado de Trier e Ranke [16].....	25
Figura 5 – Processo Dip-Coating – Fonte: elaborada pelo autor.....	26
Figura 6 – Representação do ângulo de contato formado e equilíbrio termodinâmico	27
Figura 7 – Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície por um líquido Fonte: elaborada pelo autor	28
Figura 8 – Ilustração do Grafeno [19].....	30
Figura 9 - Grafeno como bloco básico de construção para materiais de outras dimensionalidades, como o fulereno (esq.), os nanotubos de carbono (centro) e a grafita (dir.).[1]	30
Figura 10 - Representação da estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski e colaboradores. [30].....	33
Figura 11 - Representação da estrutura do GO proposta por Dékány. [30]	34
Figura 12 - Modelo estrutural de GO, levando em conta os anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde). [31]	34
Figura 13 – Etapas do método de Hummers modificado. [36].....	36
Figura 14 - Mecanismo reação boro hidreto de sódio Fonte: Adaptado de Ashenurst [35]	37
Figura 15 – GO em água, concentrações 1,0g/L; 0,50g/L e 0,25g/L. Fonte: elaborado pelo autor.	41
Figura 16 – Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro antes da secagem. Fonte: elaborado pelo autor	42
Figura 17- Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro após a secagem Fonte: elaborado pelo autor.....	42
Figura 18 - Soluções depositadas através do Método 2 em lâminas de vidro logo após colocar a segunda lâmina sobre a gota. Fonte: elaborado pelo autor	43
Figura 19 - Equipamento Dip-Coater. Fonte: elaborado pelo autor	44

Figura 20 - Goniômetro Ramé-Hart, modelo 100-10	Fonte: elaborada pelo autor...	47
Figura 21 - Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro após a secagem	Fonte: elaborado pelo autor.....	48
Figura 22 - Imagens de MEV feitas na placa de vidro sem depósito de solução, ampliada de:	49
Figura 23 - Imagens de MEV feitas nas amostras (a) D1 (ampliada 500 vezes), (b) D1 (10.000 vezes), (c) D2 (500vezes), (d) D2 (10.000 vezes), (e) D3 (500 vezes), (b) D4 (10.000 vezes).	Fonte: elaborado pelo autor	50
Figura 24 - Imagens das amostras (a) sem deposição da solução, (b) D1, (c) D12 e (d) D13	Fonte: elaborado pelo autor	51
Figura 25 - Imagens das amostras (a) D12, (b) D13 – Ampliação: 20000 vezes	Fonte: elaborado pelo autor	52
Figura 26 - Imagens da secção transversal da fratura criogênica - amostras D1	Ampliação de: (a) 2500 vezes e (b) 7000 vezes. Fonte: elaborado pelo autor	52
Figura 27 - Imagens da secção transversal da fratura criogênica - amostras D12 e D13.....	53
Figura 28 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro para amostra D12	Fonte: elaborado pelo autor	53
Figura 29 - Lâminas de vidro recobertas com óxido de grafeno (2 g/L) pelo processo de dip-coating, (a) vidro sem recobrimento, (b) 1 imersão, (c) 2 imersões e (d) 3 imersões.	Fonte: elaborada pelo autor.....	55
Figura 30 - Imagens feitas no MEV para as amostras recobertas com a solução de GO 2 g/L (a) A1 – uma imersão, (b) A2 – duas imersões e (c) A3 – três imersões.	Ampliação 5000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor.....	56
Figura 31 – Soluções de GO nas concentrações 2 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L -	Fonte: elaborada pelo autor	57
Figura 32 – Lâminas de vidro recobertas com óxido de grafeno pelo processo de dip-coating, (a) vidro sem recobrimento, (b) solução 0,05 g/L, (c) solução 0,1 g/L e (d) 2 g/L	Fonte: elaborada pelo autor	57
Figura 33 - Imagens feitas em MEV para as amostras sem recobrimento (a) e (b) e recobertas com a solução de 0,05 g/L (c) e (d), 0,1 g/L (e) e (f), 2 g/L (e) e (f) –	Ampliação 5000 e 10000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor.....	59
Figura 34 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,05 g/L	Ampliação: 200000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor	60

Figura 35 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,1 g/L Ampliação: 100000 vezes Fonte: elaborada pelo autor ...	60
Figura 36 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 2 g/L Ampliação 50000 vezes Fonte: elaborada pelo autor	61
Figura 37 – Análise EDS na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,05 g/L Fonte: elaborada pelo autor	62
Figura 38 – Análise EDS na superfície da amostra recoberta com a solução de GO de 0,1 g/L Fonte: elaborada pelo autor	63
Figura 39 – Análise EDS na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 2,0 g/L Fonte: elaborada pelo autor	64
Figura 40 – Representação esquemática com ângulos reais obtidos no ensaio de gota séssil. Fonte: elaborada pelo autor	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção do grafeno [19] ..	32
Tabela 2 – Espessuras dos Filmes.....	58
Tabela 3 – Bandas de absorção de destaque, na técnica de FTIR [52, 53].....	66
Tabela 4 – Ângulos de contato das soluções de óxido de grafeno com o substrato de vidro.	69
Tabela 5 – Energia de Superfície dos substratos com e sem recobrimento	70

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Espectro das amostras recobertas com óxido de grafeno	54
Gráfico 2 – Curvas de DRX para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.	65
Gráfico 3 – Curvas de FTIR para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2 g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.	66
Gráfico 4 - Espectros Raman para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2 g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GO	Óxido de Grafeno
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido

SUMÁRIO

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1	VIDRO	19
3.1.1	<i>Vidros Sodo-Cálcicos.....</i>	<i>20</i>
3.1.2	<i>Vidros Planos Comerciais</i>	<i>21</i>
3.1.3	<i>Superfície dos Vidros Sodo-Cálcicos</i>	<i>22</i>
3.1.4	<i>Modificações da superfície do vidro</i>	<i>25</i>
3.1.5	<i>Método Dip-Coating</i>	<i>26</i>
3.1.6	<i>Molhabilidade</i>	<i>27</i>
3.1.7	<i>Energia de Superfície.....</i>	<i>28</i>
3.2	GRAFENO.....	30
3.2.1	<i>Obtenção do Grafeno</i>	<i>31</i>
3.2.2	<i>Óxido de grafeno (GO)</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>Obtenção do GO.....</i>	<i>35</i>
3.2.4	<i>Óxido de grafeno reduzido (rGO).....</i>	<i>37</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1.	MATERIAIS.....	39
4.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.2.1	<i>Obtenção do GO.....</i>	<i>39</i>
4.2.2	<i>Preparação do Substrato.....</i>	<i>40</i>
4.2.3	<i>Preparação das Soluções precursoras</i>	<i>40</i>
4.2.4	<i>Deposição do filme</i>	<i>41</i>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	<i>45</i>
4.3.2	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	<i>45</i>

4.3.3	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	45
4.3.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	46
4.3.5	<i>Espectroscopia UV/Vis/NIR</i>	46
4.3.6	<i>Ângulo de contato</i>	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	MÉTODO 1: GOTEJAMENTO	48
5.2	MÉTODO 2: PLACA SOBRE PLACA	49
5.2.1	<i>Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV e EDS</i>	49
5.2.2	<i>Espessura do filme depositado no substrato</i>	52
5.2.3	<i>Espectroscopia UV/Vis</i>	54
5.3	MÉTODO 3: DIP-COATING (SOLUÇÃO 2 G/L - 1, 2 E 3 IMERSÕES)	55
5.4	MÉTODO 3: DIP-COATING (SOLUÇÕES 0,05 G/L, 0,1 G/L E 2 G/L – 1 IMERSÃO)	56
5.4.1	<i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e EDS</i>	58
5.4.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	65
5.4.2	<i>Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	66
5.4.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	67
5.4.4	<i>Molhabilidade e energia de superfície</i>	69
6	CONCLUSÕES	72
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
8	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Desde 2004, quando foi isolado a partir da exfoliação da grafita, o grafeno tem despertado o interesse em pesquisas devido às suas excelentes propriedades. Dentre elas pode-se destacar a alta resistência mecânica, baixa densidade, elevada transparência, impermeabilidade a gases, ótima condutividade térmica e elevada condutividade elétrica em temperatura ambiente. [1]

Tem sido mostrado que a combinação do grafeno com outros materiais também pode resultar em materiais com propriedades bastante atraentes. A interação entre os materiais, o processo de síntese e/ou deposição e a caracterização das propriedades finais do compósito são geralmente os principais focos das pesquisas reportadas na literatura. Entretanto, ainda são raras na literatura, referências a estudos dedicados à investigação das propriedades de vidros silicatos contendo camadas de grafeno ou de seus derivados em suas superfícies. [4, 7, 8]

Existem vários métodos para a obtenção do grafeno tais como: deposição por CVD ou PVD (deposição por vapor químico ou físico, respectivamente), esfoliação ou a redução a partir da deposição sol-gel, sendo a redução do óxido de grafeno o método mais utilizado. Óxido de grafeno é um composto feito de moléculas de carbono e oxigênio, obtido através do tratamento do pó da grafita com oxidantes fortes. [2, 3, 5, 6]

O método de Hummers tem-se mostrado como um dos mais comuns para a obtenção do óxido de grafeno. Neste método, a grafita é tratada com uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Recentemente, outros métodos foram desenvolvidos, nos quais são utilizadas maior quantidade de permanganato de potássio e uma combinação de ácido fosfórico com ácido sulfúrico ao invés da adição de nitrato de sódio. Essas alterações proporcionam maior eficiência no nível de oxidação. Com a oxidação da grafita e com a ajuda das técnicas de agitação e sonificação, o espaçamento interplanar entre as camadas de grafite é aumentado, formando o óxido de grafeno. [19]

O óxido de grafeno (GO) é usualmente descrito como isolante elétrico devido à perturbação nas redes de ligações sp^2 entre os átomos de carbono, geradas no processo de oxidação. Para recuperar a condutividade elétrica é necessária que seja feito a redução do óxido de grafeno. O óxido de grafeno reduzido (rGO) possui boa

condutividade elétrica e ótima transparência, possibilitando então diversas aplicações em dispositivos eletrônicos com destaque para os condutores transparentes. Além destas, o rGO tem sido aplicado no estudo e fabricação de nanocompósitos, em compósitos poliméricos, no armazenamento de energia e em aplicações biomédicas.

Uma fina camada de carbono sobre uma placa de vidro pode funcionalizar sua superfície com as seguintes propriedades: barreira à água, baixo atrito, proteção da superfície, condutividade elétrica e alto ângulo de contato. [8]

Desse modo, este estudo visa investigar a deposição de óxido de grafeno sobre a superfície de placas de vidros planos comerciais do tipo sodo-cálcico, visando conferir-lhe novas funcionalidades.

2 OBJETIVOS

Estudar formas de aplicação de filmes de óxido de grafeno sobre placas de vidro comercial do tipo sodo-cálcico, investigando seus efeitos sobre as propriedades finais do sistema filme-substrato. As seguintes propriedades serão avaliadas:

- Espessura, morfologia e composição química do depósito, através do emprego de microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva acoplado;
- Identificação dos grupos orgânicos funcionais presentes no filme, através das análises espectroscópicas por FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) e Raman;
- Presença de fases cristalinas, por análise por difração de raios X;
- Determinação da energia de superfície dos substratos recobertos com filme de GO, através da medida do ângulo de contato líquido-sólido, em técnica da gota séssil.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Vidro

O vidro é um sólido não cristalino, proveniente da fusão de materiais orgânicos ou inorgânicos com um resfriamento acelerado para que não ocorra a cristalização. O processo de formação do vidro apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g), sendo que acima desta temperatura o material apresenta propriedades de um líquido, enquanto abaixo dela exibe propriedades de um líquido super-resfriado, de altíssima viscosidade, comportando-se, assim, como um sólido rígido. [9, 10, 11]

As matérias primas utilizadas para a fabricação definem o tipo e as características do vidro. [9]

A resistência química é uma propriedade do material que é medida pela sua capacidade de resistir à ação corrosiva da água, solução aquosa de ácidos, álcalis e sais. Os vidros baseados em silicatos possuem uma resistência química superior à maioria dos metais e polímeros. No entanto, esses vidros são suscetíveis à dissolução em solução aquosa, em situações especiais. Também são atacados significativamente se expostos a pH muito alto, particularmente em temperaturas elevadas. Quase todos os tipos de vidros dissolvem-se no ácido fluorídrico (HF), que ataca as ligações de rede. [12]

Teoricamente o vidro possui uma resistência à tração aproximadamente de 10.000 MPa e resistência à compressão podendo chegar a 100.000 MPa. Porém, observa-se que na prática sua resistência é igual a 1% do valor teórico. Essa enorme redução pode ser atribuída à presença de riscos ou falhas microscópicas presentes na superfície do vidro, as quais atuam como concentradores de tensão. [15, 20]

A estabilidade química e a resistência de um vidro a qualquer ataque químico dependem de fatores como o tipo de solução, tempo de exposição, temperatura, e condição da superfície do vidro. [12]

3.1.1 Vidros Sodo-Cálcicos

O vidro sodo-cálcico pertence à família dos vidros silicatos e é o vidro comercial mais comum, correspondendo a mais de 90% da produção de vidros. Possui uma ampla utilização nos mais diversos segmentos como embalagens, utensílios domésticos, construção civil, indústria automobilística, entre outros. [11]

A sílica, por si só, resultaria em ótimo vidro, pois apresenta baixo coeficiente de dilatação térmica, excelente resistência química e excelente transmissão luminosa. Porém, possui um alto ponto de fusão (acima de 1700°C). Por esse motivo se faz necessária a adição de outros componentes na composição do vidro, para permitir que sua fabricação ocorra a uma temperatura em torno de 1250°C. Industrialmente, exemplos de aditivos geralmente presentes em vidros sodo-cálcicos são: os fundentes (Na_2O e K_2O), que abaixam o ponto de fusão da sílica, os estabilizantes (CaO e MgO), compostos que inibem a cristalização indesejada e melhoram a resistência química do vidro (Al_2O_3) e o sulfato de sódio, Na_2SO_4 , que atua como afinante, responsável por nuclear e arrastar bolhas durante o processo de fabricação industrial, auxiliando assim no processo de refino. [11, 14, 15]

Os principais óxidos presentes no vidro sodo-cálcico final são, tipicamente, sílica (71 a 73%), óxido de sódio (13 a 16%), óxido de cálcio (5 a 10%), óxido de magnésio (2 a 5%), alumina (0,5 a 1,5%). Entretanto, outros óxidos podem estar presentes em pequenos teores, provenientes de matérias-primas adicionadas para conferir ao vidro, por exemplo: cor, baixa presença de bolhas e controle do estado redox de alguns óxidos. [11]

As unidades básicas da estrutura dos vidros silicatos são grupos tetraédricos de sílica, nos quais o átomo de silício é central e quatro átomos de oxigênio estão localizados ao redor, formando um tetraedro. Com a adição dos fundentes esta rede é interrompida, pois os átomos de sódio e cálcio tem muita afinidade com o oxigênio e a introdução destes faz com que alguns átomos de oxigênio que estavam ligados ao silício se unem a eles interrompendo a rede de sílica e formando uma ligação mais iônica com o sódio. Essas unidades compõem uma estrutura tridimensional irregular, caracterizando um material não cristalino. [15]

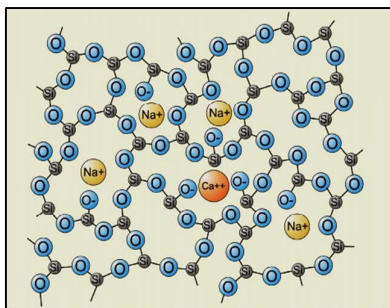


Figura 1 - Estrutura do Vidro Sodo-Cálcico [16]

3.1.2 Vidros Planos Comerciais

Vidro plano é o vidro produzido em forma de chapas. Fabricado a partir do processo float, de maneira contínua e eficiente, possibilitando placas de vidros com diversas espessuras e com graus mínimos de imperfeições [11]. O forno é carregado com as matérias primas previamente pesadas e misturadas. Após fundida e homogeneizada, esta mistura líquida é continuamente derramada, em condições controladas, sobre um banho de estanho fundido, sobre o qual vai flutuar (daí o nome do processo) e, por gravidade, assumir o formato de uma folha contínua de superfícies paralelas. Nessa câmara, o vidro vai gradativamente resfriando-se e na sequência, passa para um forno a uma temperatura ligeiramente acima de sua T_g , onde vai sendo, a partir daí, lentamente resfriado. Esta etapa chama-se recozimento. Após sair do recozimento, efetua-se o corte das placas. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático com o processo float.

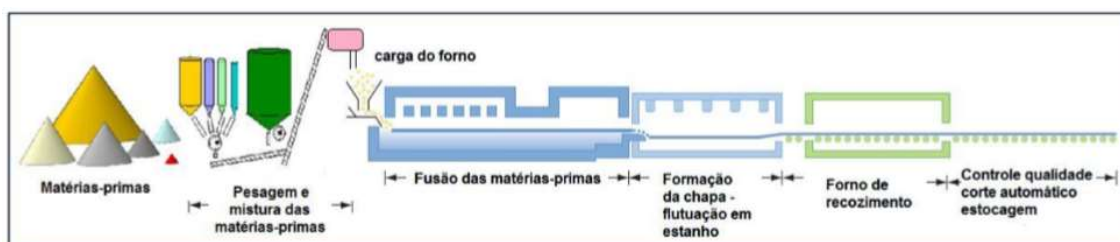


Figura 2 - Processo de fabricação de vidros planos – Float [11]

O vidro plano também é conhecido como vidro float, que remete à forma como ele é fabricado, ou monolítico, que quer dizer que é apenas uma lâmina simples de vidro, ou até mesmo comum, ou seja, que ele não recebeu nenhum tipo

de beneficiamento posterior, tais como o processo de têmpera ou processo de pintura e espelhação.[14]

Utilizado na construção civil, em automóveis, eletrodomésticos, móveis e objetos de decoração, o vidro plano é o principal produto da indústria vidreira mundial. De acordo com o relatório divulgado pela *Modor Intelligence* [17], o mercado de vidro plano foi avaliado em 1208,51 bilhões de dólares em 2018, com previsão de 1280,79 bilhões de dólares para o ano de 2024, com um crescimento anual previsto de 9,33%. Fatores como aumento da urbanização, aumento no setor imobiliário e o crescente mercado de energia solar devido à crescente dependência de fontes renováveis de energia, devem impulsionar o crescimento do mercado, acelerando a demanda por vidro no mercado.

3.1.3 Superfície dos Vidros Sodo-Cálcicos

3.1.3.1 Natureza da Superfície

Em um material sólido, superfície é o local em que o material está em contato com o meio circundante. O termo “superfície” é usado se o meio for vácuo ou uma atmosfera gasosa. Quando esse meio é líquido ou sólido, o termo empregado é “interface”. [13]

A interação do material com o meio promove uma mudança estrutural em sua superfície, conseqüentemente alterando suas propriedades. Geralmente, as mudanças nas propriedades físicas e químicas das superfícies não se limitam à sua monocamada superior, mas a uma região de transição mais ou menos extensa.

Efeitos degradantes, como corrosão, abrasão e desgaste, também ocorrem na superfície e/ou em regiões próximas à superfície.

Segundo Pulker [13], é geralmente aceito que muitos problemas técnicos do material são, na realidade, problemas concentrados na superfície. Isto justifica a razão do grande esforço investido no estudo das propriedades das superfícies e no desenvolvimento de vários tratamentos para elas.

Conforme Doremus [14], a resistência mecânica, a resistência química e a qualidade óptica do vidro dependem do estado da superfície. Uma variedade de reações físicas e químicas importantes no processamento e nas propriedades do vidro acontecem em sua superfície.

Trier e Ranke [16], por sua vez, afirmam que as propriedades da superfície de um vidro são definidas pela composição química do vidro e por sua interação com o meio. A estrutura da superfície depende da reação do meio com as ligações de óxidos incompletas. Nos vidros silicatos, a formação de uma superfície leva a ligações Si-O- e Si- "incompletas". Essas ligações reagem rapidamente com a água atmosférica para formar grupos SiOH, o que justifica a presença de hidroxila na superfície de vidros silicatos [14].

Assim, analisando-se a superfície de um vidro sodo-cálcico, é possível observar-se um filme de água, com suas moléculas entre a estrutura do vidro e o ar circundante (Figura 3). Sob certas condições, a água do filme é capaz de solubilizar os elementos alcalinos e alcalino-terrosos da superfície e posteriormente quebrar algumas ligações da rede de dióxido de silício. As microtrincas da superfície do vidro também são locais de acesso para as reações de ataque. [16]

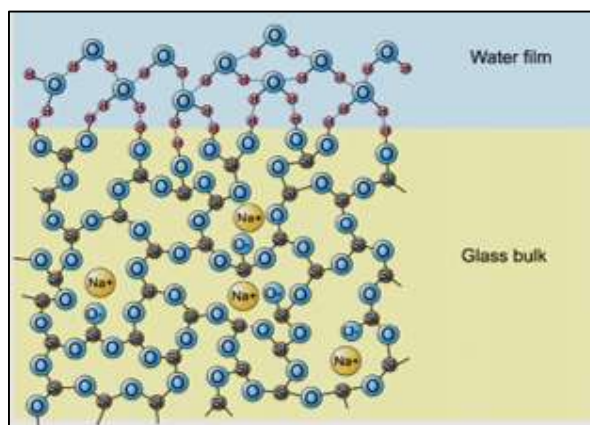


Figura 3 - Estrutura do vidro sodo-cálcico com filme de água na superfície [16]

3.1.3.2 Caracterização de uma superfície

Uma superfície pode ser caracterizada por métodos físicos, mecânicos ou químicos. A estrutura da superfície pode ser cristalina, amorfa ou de tipo misto e ser muito diferente do volume. [13]

As propriedades das superfícies são determinadas pelas forças superficiais e energia superficial. Os átomos na superfície têm maior energia potencial.

Dependendo do material e do tratamento, a superfície pode ser um isolante, um semiconductor ou um condutor. As superfícies contêm defeitos em escala atômica

e macroscópica. A natureza diferente desses defeitos requer uma variedade de métodos para caracterizar quantitativamente a condição de uma superfície.[13]

3.1.3.3 Tensão Superficial

A criação de uma superfície requer realização de trabalho. Esse processo é sempre acompanhado por uma mudança positiva na energia livre. A tensão superficial é o trabalho reversível necessário para criar uma área unitária da superfície a temperatura, volume e potencial químico constantes. A área da superfície pode ser aumentada adicionando mais átomos ou moléculas à superfície ou esticando a superfície existente. [14]

Supõe-se que a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura, o comportamento em faixas de temperatura maiores geralmente é desconhecido. [13]

3.1.3.4 Morfologia de uma superfície

A morfologia de uma superfície é uma propriedade muito importante, pois influencia o comportamento físico-químico de um material (por exemplo, dispersão de luz). No caso de um processo de revestimento, a superfície também é o local onde ocorre interação filme-substrato e que influencia em muitas propriedades do filme depositado (por exemplo, aderência, microestrutura, topografia).

Segundo Pulker [13], as irregularidades de uma superfície podem ser classificadas em três componentes de diferentes periodicidades. São eles: planicidade (que tem o valor de periodicidade em torno de vários centímetros), ondulação (que tem um valor médio de periodicidade da ordem do comprimento de onda da luz) e rugosidade (que tem os valores na região do nanômetro). A planicidade dos substratos é de principal importância na produção de espelhos e filtros ópticos de alta qualidade.

3.1.4 Modificações da superfície do vidro

Segundo Trier e Ranke [16], as modificações em uma superfície de vidro podem ser classificadas da seguinte forma:

- ✓ Métodos que geram uma nova superfície removendo material da superfície original.
- ✓ Métodos que não formam uma nova superfície, embora a superfície original seja modificada pela troca de material.
- ✓ Métodos que geram uma nova superfície adicionando material à superfície original.

A Figura 4 resume alguns processos utilizados para a modificação da superfície de vidros.



Figura 4 – Métodos de modificação da superfície do vidro, adaptado de Trier e Ranke [16]

3.1.5 Método Dip-Coating

O método dip-coating, também conhecido como método de imersão, consiste em adicionar material a uma superfície através da imersão vertical do substrato em uma solução [18]. Com velocidade constante e geralmente à temperatura ambiente, o substrato é imerso na solução e em seguida retirado. Logo após retirado do banho o conjunto substrato mais filme é aquecido para que ocorra a secagem do filme, eliminação de produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao substrato.

O método dip-coating permite a deposição de mais de uma camada, desde que o filme esteja densificado. O processo pode ser repetido para aumentar a espessura do filme, não necessariamente na mesma solução, podendo ser imergidos em outras soluções para depositar filmes com propriedades diferentes

O método dip-coating se destaca dos demais métodos de deposição pelo fato de que é possível obter filmes finos, homogêneos e com grandes dimensões (até 10-12m²), a partir de uma solução estável, além de ser uma técnica simples e de baixo custo [18]

A Figura 5, exemplifica o processo de dip-coating.

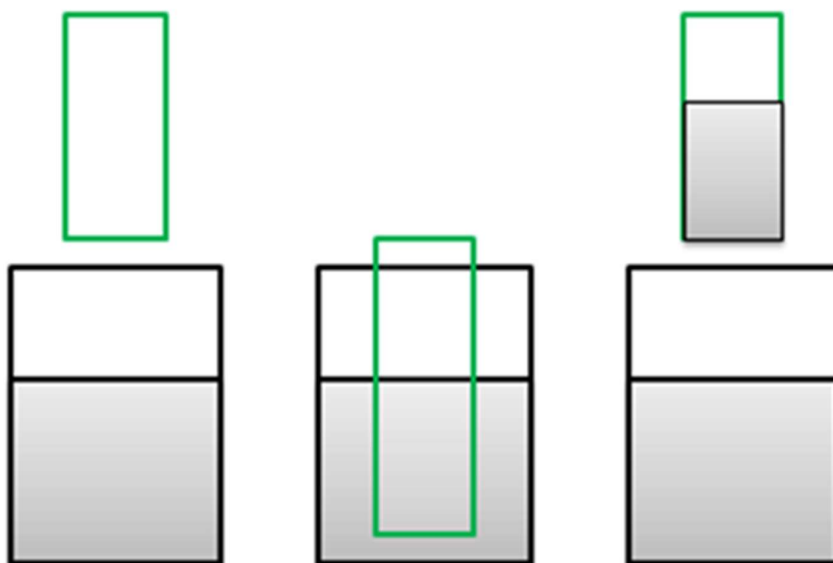


Figura 5 – Processo Dip-Coating – Fonte: elaborada pelo autor

3.1.6 Molhabilidade

Molhabilidade é definida como o espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida. A molhabilidade depende diretamente das propriedades físicas do sólido, do líquido e do meio gasoso, como também da homogeneidade do sólido, do líquido e da rugosidade da superfície sólida. [20]

Lazghab e co-autores [21] relatam que para ocorrer o molhamento é necessário que as moléculas do líquido em contato com a superfície sólida vençam a atração exercida pelas outras moléculas do líquido, desloquem as moléculas de gás adsorvidas na superfície do sólido e fiquem aderidas ao sólido. Para o molhamento ocorrer espontaneamente é necessário que as forças de adesão sólido-líquido sejam mais fortes que as forças coesivas no líquido e as forças entre sólido e gás. [21]

A molhabilidade de uma superfície está correlacionada ao equilíbrio termodinâmico presente nas interfaces entre as fases sólida, líquida e gasosa, e caracterizada pelo ângulo de contato, o qual define a taxa de molhabilidade de um líquido sobre um substrato [22]. A equação de Young descreve esse equilíbrio:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta$$

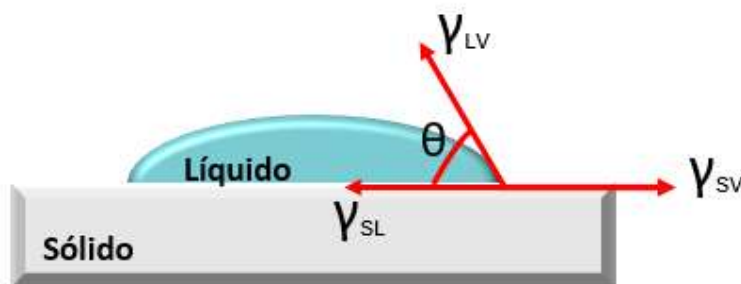


Figura 6 – Representação do ângulo de contato formado e equilíbrio termodinâmico

Conforme Thomas Young, citado em [23], para cada combinação de um sólido e um fluido existe um ângulo de contato de equilíbrio no ponto trifásico.

De acordo com Neumann e colaboradores [24], devido à sua simplicidade, o método da gota séssil é o procedimento mais utilizado para se obter o ângulo de contato de um líquido com um sólido, cujo processo depende unicamente da utilização de um goniômetro e um microscópio.

Em geral, superfícies hidrofóbicas apresentam baixa energia livre de superfície e produzem ângulo de contato com valores superiores a 90° . Superfícies hidrofílicas, em contrapartida, apresentam valores superiores de energia livre de superfície e produzem ângulos menores que 90° . Para valores superiores a 150° , as superfícies são classificadas como super-hidrofóbicas. Assim, quando um líquido se espalha totalmente sobre uma superfície sólida, ela é perfeitamente molhante e hidrofílica [25]. Essas situações são representadas na Figura 7.

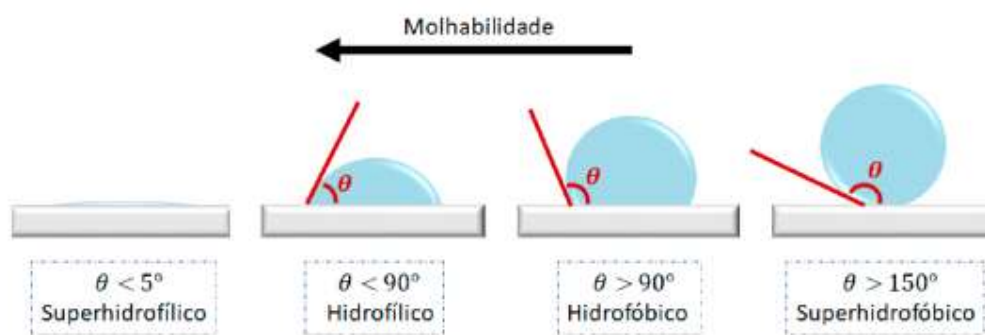


Figura 7 – Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície por um líquido

Fonte: elaborada pelo autor

3.1.7 Energia de Superfície

A energia de superfície (γ_s) é gerada pela coesão entre os átomos e as moléculas que constituem uma substância, sendo definida através de diferentes tipos de interação, que são diferenciadas como polares e dispersivas. As interações dispersivas são interações de Van der Waals, enquanto as interações polares compreendem as relações entre dipolos permanentes e entre dipolos permanentes e induzidos (ligações de hidrogênio). A energia de superfície (γ_s) pode ser definida como a soma das contribuições polares (γ_p) e dispersivas (γ_d). [26]

A energia de superfície tem relação direta com a molhabilidade dos sólidos e pode ser mensurada indiretamente a partir de valores de ângulo de contato de diferentes líquidos, polares e apolares. [27].

Anteriormente, Wu [27] propôs que a energia de superfície (γ_s) pode ser definida como a soma das contribuições polares (γ_p) e dispersivas (γ_d). Uma vez que a tensão superficial é proporcional à energia intermolecular, a própria tensão superficial (γ) pode ser considerada como a soma de uma componente de dispersão

(γ_d) e uma componente polar (γ_p). A tensão interfacial entre um líquido e um sólido pode então ser avaliado pela equação da média harmônica, da seguinte forma:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 4 \left(\frac{\gamma_{LV}^d \gamma_S^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_S^d} + \frac{\gamma_{LV}^p \gamma_S^p}{\gamma_{LV}^p + \gamma_S^p} \right) \quad (1)$$

Ou pela equação da média geométrica, da seguinte forma:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2 \left[(\gamma_{LV}^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \gamma_S^p)^{1/2} \right] \quad (2)$$

Onde:

γ_S é a energia de superfície do sólido;

γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido;

γ_{LV} é a tensão superficial do líquido;

γ^d_S e γ^p_S são a dispersão e os componentes polares da energia de superfície do sólido;

γ^d_{LV} e γ^p_{LV} são a dispersão e os componentes polares da tensão superficial do líquido.

Usando a equação de Young, as equações (1) e (2) se transformam nas equações (3) e (4), respectivamente.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_{LV}^d \gamma_S^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_S^d} + \frac{\gamma_{LV}^p \gamma_S^p}{\gamma_{LV}^p + \gamma_S^p} \right) \quad (3)$$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left[(\gamma_{LV}^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \gamma_S^p)^{1/2} \right] \quad (4)$$

Se os ângulos de contato feitos por dois líquidos de γ_d e γ_p conhecidos são medidos, é possível resolver a equação (3) (média harmônica) ou (4) (média geométrica) e encontrar γ^d_S e γ^p_S para o sólido. [23]

3.2 Grafeno

O grafeno é uma monocamada plana de átomos de carbono com 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, conforme ilustrado na Figura 6, criando uma força atômica $C_{sp^2}-C_{sp^2}$. A alta condutividade elétrica do grafeno é proporcionada pela ligação π deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno. [19]

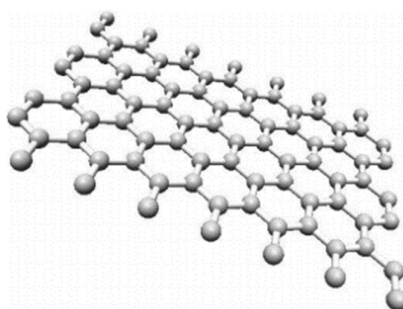


Figura 8 – Ilustração do Grafeno [19]

Conforme ilustrado na Figura 9, o grafeno pode ser considerado como base de outras estruturas gráficas para se compreender e descrever propriedades de compostos baseados em muitos átomos de carbono tais como: fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. [1]

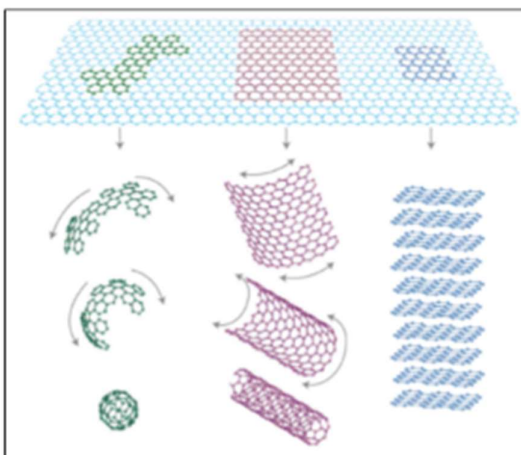


Figura 9 - Grafeno como bloco básico de construção para materiais de outras dimensionalidades, como o fulereno (esq.), os nanotubos de carbono (centro) e a grafita (dir.).[1]

O grafeno foi observado pela primeira vez em 1930, porém, somente em 2004 A. Geim e K. Novoselov, utilizando o método de peeling em um pedaço de grafite com o auxílio de uma fita adesiva, conseguiram isolar e caracterizar alguns pedaços de grafeno do tipo multicamadas.[19] Este material apresenta ótimas propriedades, tais como alta estabilidade térmica, elevada área superficial e elevada transmitância óptica. [1]

As excelentes propriedades do grafeno rapidamente despertaram o interesse de pesquisadores e empresas, pois possibilitam várias aplicações desse composto em eletrônica, energia solar, compósitos poliméricos, entre muitas outras. [1]

3.2.1 Obtenção do Grafeno

O grafeno pode ser obtido por vários processos como por deposição química de vapor (CVD), por meio de esfoliação mecânica da grafita ou por crescimento epitaxial em substratos e pelo método de esfoliação do grafite bulk, que é constituído por sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite. Além disso, o grafeno pode ser obtido através da esfoliação química, que consiste em aumentar o espaçamento entre camadas para diminuir as forças atrativas de Van der Waals, resultando em compostos intercalares de grafeno que a seguir são esfoliados por rápido aquecimento ou através da sonificação. [29]. Ainda, é possível obter grafeno através do método de “unzipping”, que consiste no rompimento das paredes de nanotubos formando folhas de grafeno. [19]

A Tabela 1 apresenta vantagens e desvantagens de alguns métodos de obtenção do grafeno.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção do grafeno [19]

Método de Obtenção	Vantagens	Desvantagens
Peeling do grafite	-baixo número de defeitos; -obtenção de monocamadas de grafeno; -relativo baixo custo.	-baixo rendimento.
CVD e derivados	-baixo número de defeitos; -obtenção de monocamadas de grafeno.	-elevado custo em relação aos demais métodos; -utilização de metais como substrato.
Esfoliação do grafite <i>bulk</i>	-rendimento elevado; -obtenção de grafenos de multicamadas; -fácil processabilidade do material final; -relativo baixo custo.	-considerável número de defeitos na amostra.

3.2.2 Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) é um produto proveniente da oxidação da grafita. Este processo 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 ainda como um semi-metal, possibilitando ao material um alto potencial de aplicação. [29]

A estrutura do óxido de grafeno é bem definida, porém, pode variar de acordo com o método de síntese ou pelo grau de oxidação. Por depender fortemente do processo de oxidação, alguns autores defendem que o GO é um grupo de compostos. No geral, ele é composto por folhas atômicas finas com dimensões laterais de alguns micrômetros e espessura um pouco maior que a do grafeno que é

0,34nm. 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. [30]

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

Lerf e co-autores [30] sugerem que o GO é um grafeno funcionalizado com grupos oxigenados, onde hidroxilas e epóxis são os principais grupos presentes na superfície, enquanto que os grupos carboxílicos estão presentes majoritariamente nas bordas das folhas de GO. Também, afirmam 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 onde grupos funcionais contendo oxigênio estão em ambos os lados do plano e nas bordas da folha de GO, conforme mostrado na Figura 10. [30]

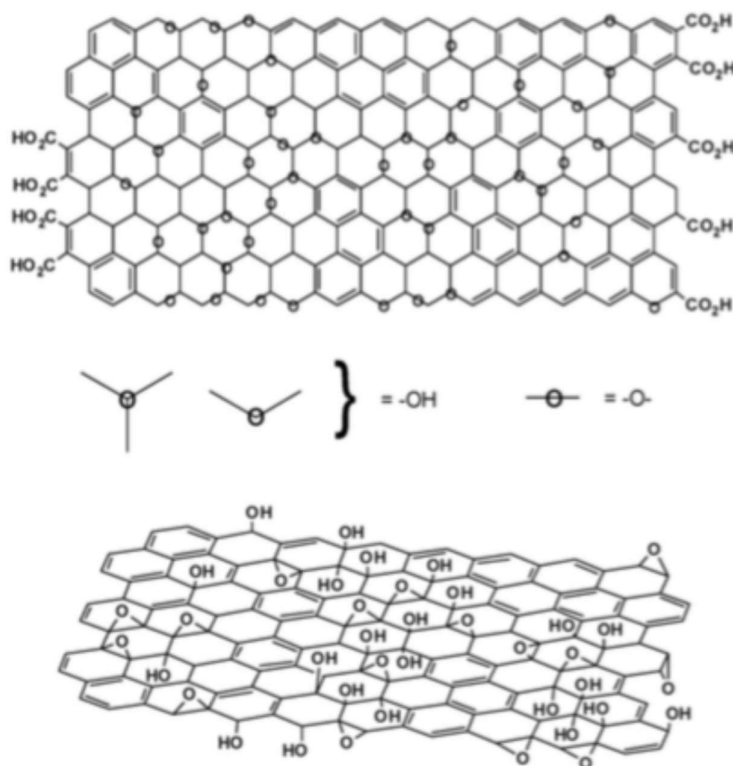


Figura 10 - Representação da estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski e colaboradores. [30]

Por outro lado, Dékány e colaboradores [33] apresentam modelo que se difere do proposto por Lerf et al. por considerar que a rede estrutural pode ser ondulada e apresentar defeitos como buracos. A Figura 11 mostra o modelo de Dékány. [30]

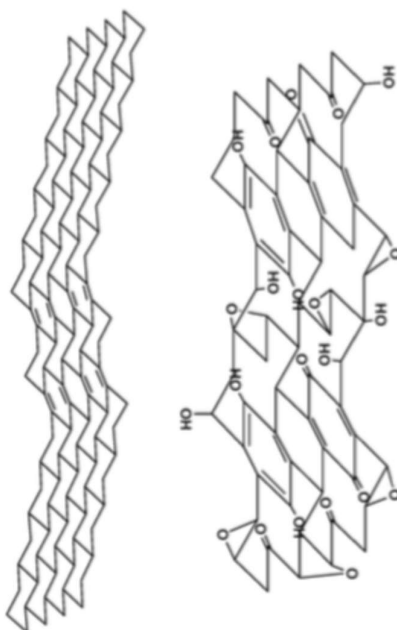


Figura 11 - Representação da estrutura do GO proposta por Dékány. [30]

Gao e co-autores [31], por outro lado, propuseram que o GO também possui grupos cetonas, álcoois terciários e lactonas. Todos esses grupos fazem com que parte da hibridização do carbono passe de sp^2 para sp^3 . A Figura 12 mostra o modelo de Gao e colaboradores.

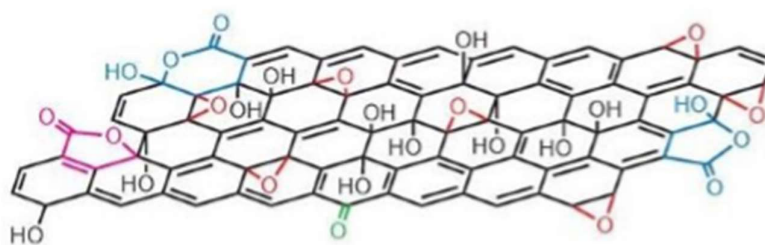


Figura 12 - Modelo estrutural de GO, levando em conta os anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde). [31]

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, conseqüentemente, 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.

O processo de delaminação mecânica do grafeno é facilitado pelo processo de oxidação. Quando grupos funcionais são adicionados ao grafeno através desse processo, os planos da grafita, ligados pelas forças de Van der Waals, distanciam-se. Isso se dá devido ao fato de a distância entre os planos ser proporcional à força pela qual eles são ligados. [32]

3.2.3 Obtenção do GO

O GO pode ser obtido por diversos métodos. Os métodos mais comuns de síntese do óxido de grafeno são o de Brodie [34], de Staudenmaier [35] e de Hummers [32], a partir dos quais óxido de grafite é obtido e posteriormente esfoliado quimicamente para que se obtenha óxido de grafeno.

Publicado em 1859, o método de Brodie consiste em adicionar em um recipiente a grafita e em seguida uma solução oxidante de cloreto de potássio e ácido nítrico. O recipiente onde a mistura está é então colocado em banho-maria por um 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.[34]

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 da grafita. O resultado desse método é um GO altamente oxidado em uma única etapa, não sendo mais necessário realizar consecutivas reações de oxidação para se alcançar um alto teor de oxigênio. [35]

Em 1958, 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 2 horas), por ser realizado a temperaturas menores que 45°C e por ser o mais seguro dentre 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 da folha de GO e, assim, também pode ser considerado como um parâmetro de síntese. [37]

Apesar de ter avançado bastante em relação aos métodos anteriores, o método proposto por Hummers ainda apresentava algumas desvantagens tais como: oxidação incompleta, geração de gases tóxicos como o NO_2 e água residual contendo íons de sódio e de nitrato, que são difíceis de serem removidos.

Sendo assim, algumas melhorias foram introduzidas no processo. Em 1999, Kovtyukhova e co-autores, propuseram um pré-tratamento da grafite em mistura com H_2SO_4 , persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e pentóxido de fósforo (P_2O_5), por várias horas, com o intuito de aumentar o nível de oxidação. [36]

O método de Hummers modificado é, hoje o mais utilizado para sintetizar o GO e suas etapas estão esquematizadas na Figura 13.

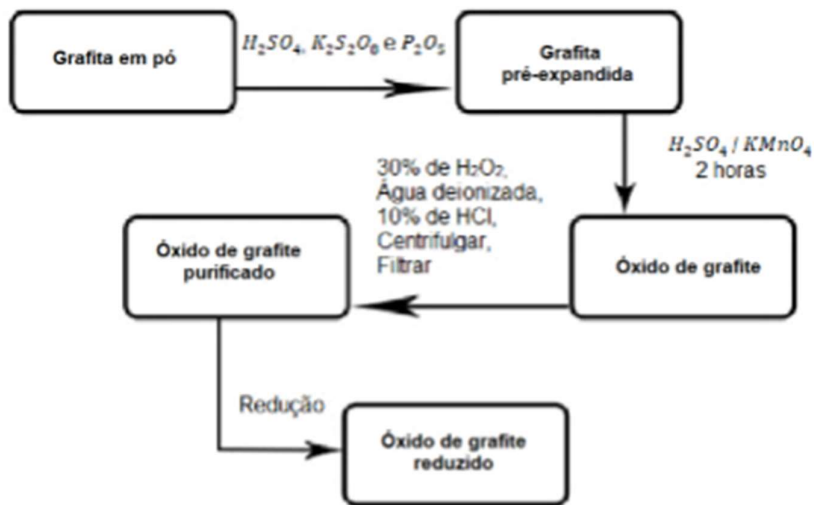


Figura 13 – Etapas do método de Hummers modificado. [36]

3.2.4 Óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno possui grupos funcionais com oxigênio e o processo de redução consiste em diminuir ou retirar totalmente esses grupos. Este processo é importante, pois determina a qualidade do óxido de grafeno reduzido (rGO) e possibilita a comparação com o grafeno. A redução pode ser realizada através dos meios químicos, térmicos ou por radiação.

A redução química do GO pode ser realizada utilizando diversos agentes redutores como dimetil-hidrazina, hidrazina monohidratada [38], borohidreto de sódio (NaBH_4) [38], benzeno-1,4-diol (hidroquinona, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) [39], hidroxilamina (NH_2OH) [41], 1-metil-2-pirrolidona (metilpirrolidona (NMP), $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$) [42], entre outros. O agente redutor mais utilizado é o NaBH_4 pela sua eficácia na redução das funcionalidades do aldeído e cetona, como também na redução de ésteres para álcoois primários.

A Figura 14 mostra o mecanismo da reação do boro hidreto de sódio com os aldeídos ou as cetonas, feito em duas etapas. Na primeira etapa, o hidrogênio é removido do NaBH_4 e é adicionado ao carbono carbonílico, formando a ligação do carbono com o hidrogênio e quebrando uma ligação do carbono com o oxigênio. Esta etapa resulta em um elétron sem ligação no oxigênio, tornando o oxigênio carregado negativamente, conhecido como alcóxido. Na segunda etapa, o alcóxido retira um hidrogênio de uma molécula de água (ou de um ácido), formando o álcool e o hidróxido de sódio (NaOH). [43]

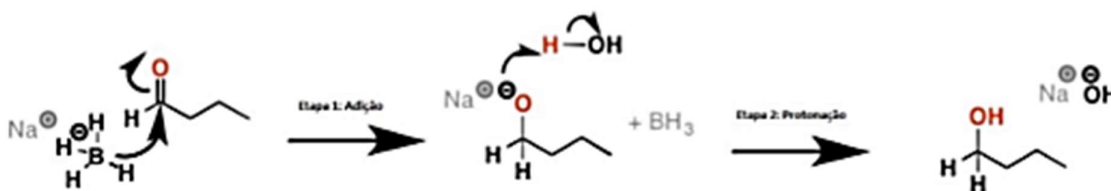


Figura 14 - Mecanismo reação boro hidreto de sódio Fonte: Adaptado de Ashenurst [35]

Yang e colaboradores [44], comprovaram a eficiência da redução química utilizando o NaBH_4 , por meio da análise de espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Verificaram que a redução proporcionou o decréscimo de grupos óxidos, incluindo carboxilas, e conseqüentemente, o aumento da razão C:O. [44]

Na redução térmica a amostra é inserida em forno pré-aquecido com atmosfera modificada e os grupos funcionais são removidos na forma de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO).

Gao e co-autores. [39] propuseram quatro rotas de redução térmica para o óxido de grafeno. Na rota 1, a redução de hidroxila ocorre em duas etapas e produz CO, deixando a folha de grafeno com sua estrutura planar incompleta. Na rota 2, o grupo hidroxila sai diretamente da folha de grafeno, produzindo um radical OH e um radical de grafeno. Isto ocorre acima da temperatura crítica, definida como o ponto em que $\Delta G = 0$ (650°C), mostrando que o aumento da temperatura fará a desidroxilação espontânea do GO. Quando a temperatura é maior que 650°C, até mesmo as hidroxilas ligadas às bordas do GO podem ser facilmente removidas. A rota 3 envolve desoxigenação em uma etapa para os grupos carbonílicos, onde a temperatura crítica para a descarbonilação é de 1730°C. A rota 4, que também ocorre em uma só etapa, a desoxigenação para os grupos carboxílicos onde a temperatura de descarboxilação é de 1000°C [46]

Saleem e colaboradores [45], realizaram a redução térmica colocando suas amostras de GO num forno a 500°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C min, por 2 h, deixando esfriar dentro do forno até a temperatura diminuir a 50°C \pm 5°C. Os resultados demonstraram que a maioria dos grupos de óxidos são removidos. Porém, o grupo hidroxila (O-H) e o cianeto (C-N) permaneceram ligados às camadas de rGO.

O processo de redução do GO por meio de radiação pode ocorrer através de um feixe de elétrons ou de raios gama. Quando o feixe de elétrons, ou o raio γ , colide com um material, ocorre a sua ionização. Se a radiação possuir baixa quantidade de energia, a ionização não ocorrerá e a radiação será chamada de não ionizante. [47]

Na redução por radiação, os raios γ ou os feixes de elétrons irão decompor as moléculas de água (presentes na dispersão de água, álcool e GO) em espécies oxidantes e espécies redutoras. A presença de álcool nessa mesma dispersão irá eliminar as moléculas oxidativas agindo como sequestrador de radicais livres e criando um meio redutor. O GO disperso é reduzido devido à alta capacidade reativa das espécies resultantes no meio. [47]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia utilizada para a síntese do óxido de grafeno, na preparação do material utilizado como substrato, do método de deposição do filme e as técnicas de caracterização empregadas na caracterização e medida de algumas propriedades do conjunto substrato-depósito.

4.1. Materiais

A grafita utilizada para a síntese do GO foi a GRAFMAX FP 120, fornecida pela empresa Nacional de Grafite (São Paulo, SP). De acordo com a especificação do fabricante, apresenta teor de carbono de 99,98% m/m.

Para a produção de GO foram utilizados os seguintes reagentes químicos: ácido sulfúrico P.A. - H_2SO_4 ; persulfato de potássio P.A. - $K_2S_2O_8$; pentóxido de difósforo - P_2O_5 ; nitrato de sódio P.A. - $NaNO_3$; permanganato de potássio P.A. - $KMnO_4$; peróxido de hidrogênio P.A. - H_2O_2 ; ácido clorídrico P.A.

O material utilizado como substrato foi o vidro sodo-cálcico comercial na forma de lâminas para microscópio, da marca Bioslide Ref. 217102, com as seguintes dimensões: 25 x 75 mm com espessura de 1 a 1,2 mm.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1 Obtenção do GO

O óxido de grafeno utilizado neste estudo foi produzido no Laboratório de Reologia e Engenharia de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP). O método utilizado foi o de Hummers modificado. Esse laboratório conta com um grupo de alunos e pesquisadores que vem estudando esses materiais desde o ano 2014, os quais foram responsáveis por aperfeiçoar os métodos de obtenção de grafeno, de GO e de sua redução. [37]

Utilizou-se, para a etapa de pré-oxidação da grafita, 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 5g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), 5g de pentóxido de difósforo (P_2O_5) e 10g de grafita (pó). Os materiais foram misturados e agitados a uma temperatura de 80°C por 6 horas. Após a mistura resfriar naturalmente até atingir a temperatura ambiente, foi acrescentado 1L de água deionizada e em seguida lavado por filtração

até alcançar pH de aproximadamente 7. A dispersão foi seca em estufa a 70°C por 15h.[37]

A grafita pré-oxidada foi adicionada a um banho de gelo com 460 mL de ácido sulfúrico e 5 g de nitrato de sódio, onde permaneceu por 30 min sob agitação constante. Adicionou-se então 30 g de permanganato de potássio. Esta mistura foi agitada em banho de gelo para não superaquecer a mistura e não danificar o equipamento, por mais 30 min. Manteve-se então a mistura em temperatura de 40 °C por 2 h. Após isso adicionou-se a mistura a um béquer contendo 920 mL de água e logo em seguida foram adicionados 50 mL de peróxido de hidrogênio. A mistura permaneceu sob agitação por mais 30 min, Em seguida a mistura foi filtrada.

Após a filtração, o soluto obtido foi inserido em 1000 mL de solução de ácido clorídrico (274 mL de HCl + 726 mL de H₂O deionizada) e filtrado novamente. A dispersão foi então envolvida com papel celofane e foi realizada diálise em água deionizada até alcançar o pH de aproximadamente 7. Esta diálise foi realizada em um recipiente com água corrente, para evitar saturação.

4.2.2 Preparação do Substrato

Foram utilizadas lâminas para microscopia óptica com dimensões de 25x75mm. Para uma parte do experimento cada lâmina foi cortada em três partes iguais, obtendo-se assim, três corpos de prova com medidas aproximadas de 25x25mm. Já para a outra parte do experimento não foi necessário o corte das lâminas. Logo após a etapa de corte (quando necessário) as lâminas foram submetidas ao processo de limpeza conforme descrito abaixo:

- Lavagem das lâminas de vidro com água deionizada e detergente neutro;
- Fervura em água deionizada por aproximadamente 30 minutos;
- Após esfriar, as lâminas foram lavadas em álcool etílico, e;
- As lâminas foram secas com ar comprimido filtrado.

4.2.3 Preparação das Soluções precursoras

As soluções foram preparadas a partir do GO disperso em água produzido previamente no Laboratório de Reologia e Engenharia de Polímeros do PMT/USP.

As soluções foram diluídas em água deionizada com as seguintes concentrações: (2,0 g/L; 1,0g/L; 0,50g/L; 0,25g/L; 0,1g/L e 0,05g/L), após, foram dispersas por ultrassom.

A dispersão foi realizada no processador ultrassônico SONICS VCX 750. Cada solução foi colocada em um banho de gelo, com o intuito de que o aparelho não esquentasse. O período da dispersão foi de 15 minutos a uma amplitude de 53%, com pulsação de 2 para 1, ou seja, a cada 2 segundos de emissão de ultrassom, 1 segundo de descanso.

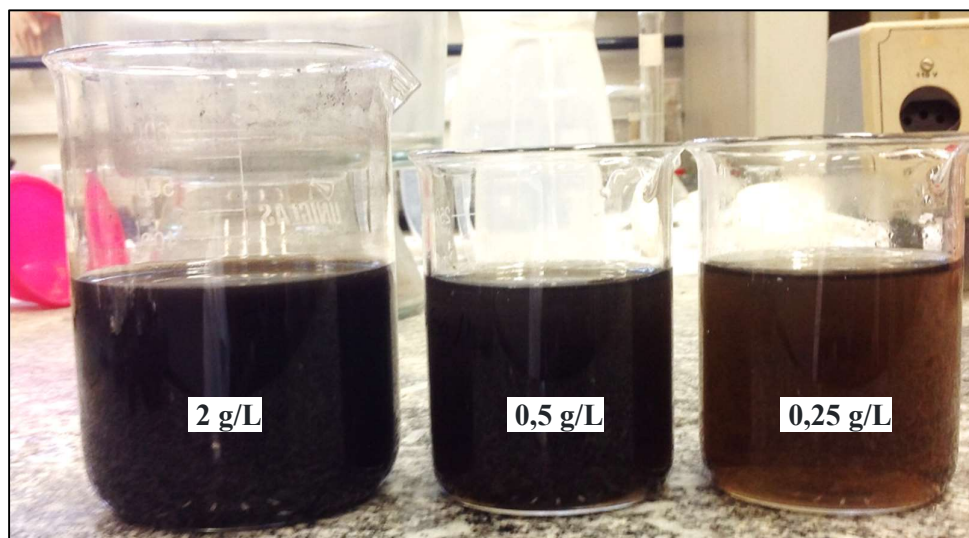


Figura 15 – GO em água, concentrações 1,0g/L; 0,50g/L e 0,25g/L. Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.4 Deposição do filme

Diversos métodos de deposição das soluções de GO sobre os substratos foram testados, os quais serão descritos a seguir:

Método 1: Gotejamento

Foi depositada uma gota da solução sobre a superfície da lâmina e em seguida a amostra foi colocada em estufa para secar durante 24h a 120°C. Foram utilizadas para este método as soluções de 1,0 g/L, 0,5 g/L e 0,25 g/L. As lâminas utilizadas para este método foram as lâminas recortadas nas dimensões de 25 x 25mm.

As figuras 16 e 17 mostram as lâminas antes e depois da secagem.

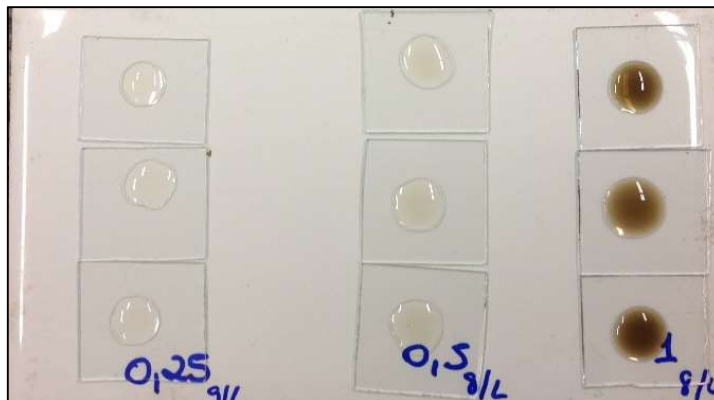


Figura 16 – Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro antes da secagem. Fonte: elaborado pelo autor

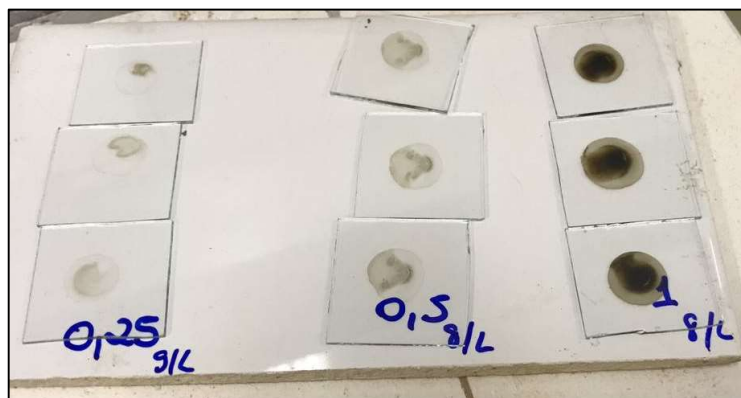


Figura 17- Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro após a secagem. Fonte: elaborado pelo autor

Método 2: Solução espalhada com auxílio de outra lâmina (placa sobre placa)

Como pode ser observado nas figuras 16 e 17, no método 1 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, no método 2, para forçar que a gota se espalhasse melhor na superfície, foi utilizada uma segunda lâmina, colocada em cima da gota.

Em seguida a amostra foi colocada em estufa para secar a 60°C por 2 horas. Após este período, a segunda lâmina foi retirada e a amostra permaneceu em estufa por mais 24h, a 200°C. Foram produzidas as amostras D1 (com a solução de 0,25 g/L), D2 (com a solução de 0,5g/L) e D3 (com a solução de 1,0g/L).

Ademais, com o intuito de formar um filme mais espesso sobre a lâmina de vidro, foram produzidas amostras com duas e três deposições, amostras, D12 e D13,

respectivamente, todas elas com a solução de 0,25g/L. Para efetuar a deposição de uma nova camada, efetuou-se o seguinte procedimento: após a secagem da lâmina a 60°C, a lâmina superior foi retirada e depositou-se mais uma gota e em seguida, a lâmina superior foi novamente posicionada sobre a outra lâmina e efetuou novamente a secagem. Findando a secagem da última camada, retirou a lâmina superior e a amostra permaneceu na estufa por 24h a 200°C.

As lâminas utilizadas para este método foram as lâminas recortadas (25 x 25mm).

A Figura 18 mostra as lâminas antes da secagem.

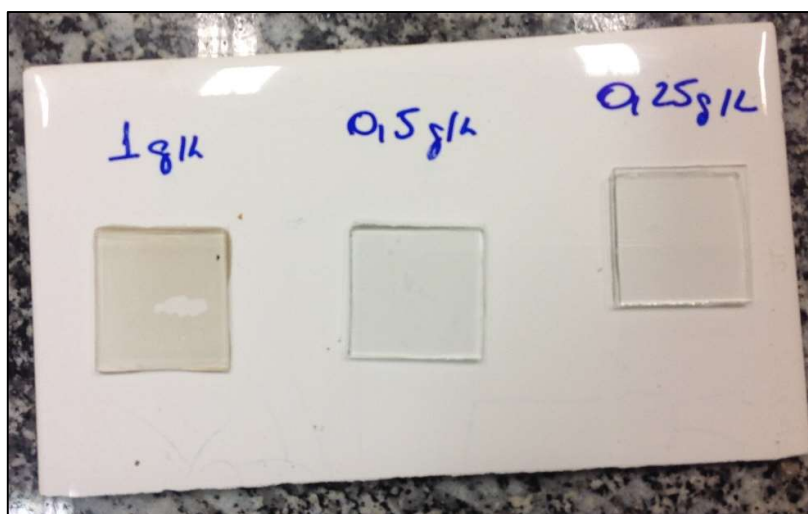


Figura 18 - Soluções depositadas através do Método 2 em lâminas de vidro logo após colocar a segunda lâmina sobre a gota. Fonte: elaborado pelo autor

Método 3: Dip-Coating

Este método foi realizado com um equipamento DIP COATER da marca Construmaq, com velocidade de puxamento de 0,2 cm/min. Para esse método, foram utilizadas soluções com concentração de 2 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L. As lâminas utilizadas como substrato foram as de 25 x 75mm, ou seja, as lâminas originais, sem recortar. O equipamento é apresentado na Figura 19.

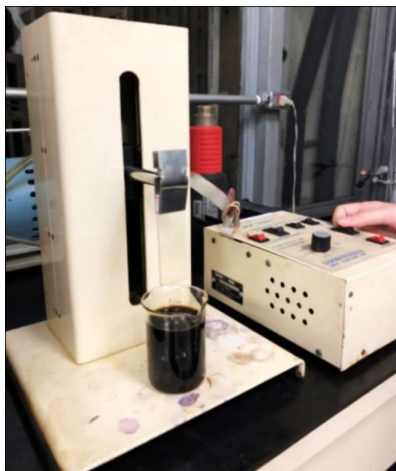


Figura 19 - Equipamento Dip-Coater. Fonte: elaborado pelo autor

Inicialmente foram produzidos três tipos de amostras, A1 (1 imersão), A2 (2 imersões) e A3 (3 imersões) com a solução de 2 g/L para investigar-se o efeito das imersões sucessivas.

Após análise e definição do número de imersões, novas amostras foram produzidas, desta vez com soluções mais diluídas e com somente uma imersão: F1 (0,05 g/L) e G1 (0,1 g/L).

Todas as amostras foram produzidas conforme o procedimento a seguir:

com o equipamento regulado e com a solução posicionada, prendeu-se uma lâmina na garra do equipamento. A seguir, a lâmina foi imergida na solução. Após a retirada da lâmina da solução, foi efetuada a secagem com o auxílio de um soprador térmico, após a amostra foi colocada em estufa a 200°C por um período de 2 horas.

Para as amostras com mais de uma imersão, efetuou-se a secagem com o soprador térmico entre as imersões e após a última imersão para então a amostra seguir para a secagem em estufa a 200°C.

4.3 Caracterização das amostras

Nos próximos itens, serão apresentadas as técnicas instrumentais utilizadas para a caracterização dos filmes obtidos.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram analisadas em um microscópio MEV-FEG, modelo Inspect F50, operando a 20 kV. As amostras foram recobertas com ouro utilizando-se um “sputter coater” da marca Balzers. Ambos os equipamentos disponíveis no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica – LABMICRO – PMT – Poli/USP.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

O equipamento utilizado para análise das amostras foi um difratômetro Philips X'PERT MPD, disponível no Laboratório de Sólidos Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos, PSS - PMT – Poli/USP, utilizando-se os seguintes parâmetros: radiação α do cobre, ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). com varredura de 5 a 60°, com passo de 0,02° e tempo de permanência de 20 s.

4.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram feitas com o auxílio de equipamento da marca Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet iS10, disponível no Laboratório de Análises Químicas/ CQuiM-IPT, com as seguintes condições de análise: repetições: 32; resolução: 4,0 cm^{-1} ; detector: DTGD KBr; beamsplitter: KBr; formato: % transmitância; ATR (cristal de germânio).

4.3.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas, utilizando um espectrômetro Raman da marca WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha 300 R, com comprimento de onda verde de 532 nm e 45 mW, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) – EPUSP do Grupo de Novos Materiais de Dispositivos (GNMD). Para cada amostra foram obtidos pelo menos 3 espectros em regiões diferentes.

4.3.5 Espectroscopia UV/Vis/NIR

Para as medidas de absorvância óptica foi utilizado o espectrofotômetro modelo CARY 500 Scan UV-Vis-NIR da marca Varian, localizado no laboratório LACIFID do Instituto de Física da USP. Foram obtidos espectros de absorvância em função do comprimento de onda no intervalo de 200 a 1000 nm.

4.3.6 Ângulo de contato

Para as medidas dos ângulos de contato foi utilizado o goniômetro Ramé-Hart, modelo 100-10, disponível no Laboratório de Reologia e Engenharia de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. As gotas foram depositadas no substrato com o auxílio de micro seringa Hamilton Microliter. As soluções de referência utilizadas foram: água deionizada e Diiodometano 99%, ref. 158429, da empresa Sigma-Aldrich. O volume de cada gota foi de 10 μL e, para cada substrato, foram medidos os ângulos de contato de 5 gotas de cada solução em diferentes regiões do substrato.

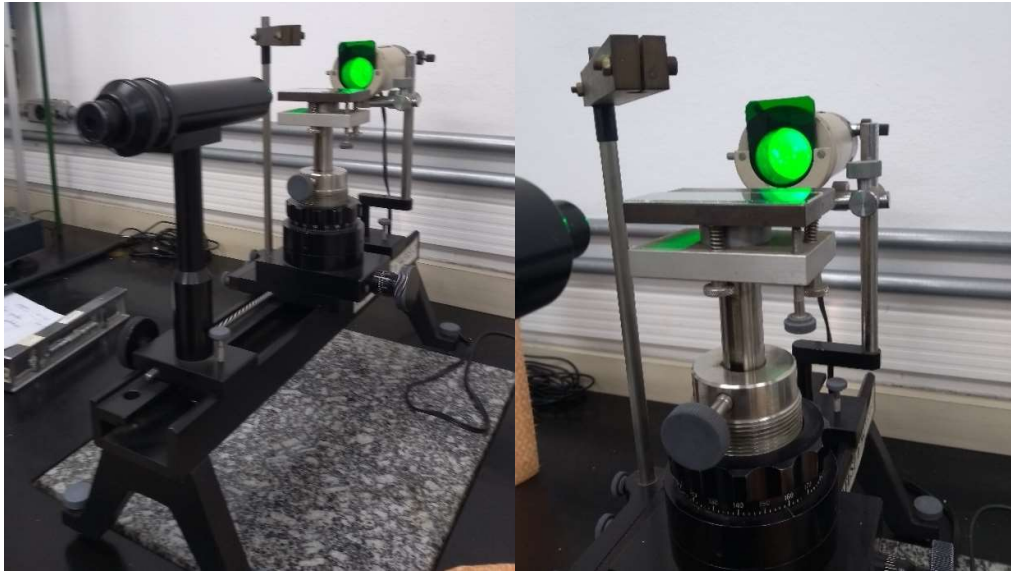


Figura 20 - Goniômetro Ramé-Hart, modelo 100-10 Fonte: elaborada pelo autor

5 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos filmes depositados.

5.1 Método 1: Gotejamento

Como pode ser observado na Figura 21, não foi possível obter-se um filme homogêneo de GO utilizando-se o gotejamento como forma de deposição da solução sobre o substrato de vidro. Pode ser verificado que, quando depositadas, as gotas apresentavam boa dispersão. Porém após a secagem é possível notar-se uma aglomeração do soluto no centro da gota, criando um filme heterogêneo. Apesar da aglomeração do soluto, foi possível observar-se, a olho nu, um gradiente de transparência entre as amostras, evidenciando o efeito da concentração.

O fato de as gotas não terem sido espalhadas mecanicamente sobre a superfície, possibilitou que a tensão superficial da solução fizesse com que o soluto se concentrasse no meio da gota. Este fenômeno foi observado em todas as amostras independente da concentração da solução.

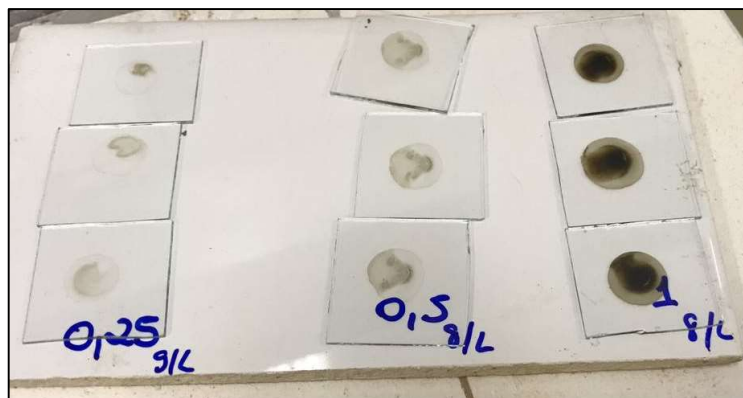


Figura 21 - Soluções depositadas através do Método 1 em lâminas de vidro após a secagem Fonte: elaborado pelo autor

5.2 Método 2: Placa sobre placa

Para melhorar a distribuição da solução sobre o substrato, uma segunda lâmina de vidro foi colocada sobre a solução até que a secagem ocorresse. Como pode ser observado na Figura 18, a solução foi espalhada sobre toda a superfície do substrato. Também é possível observar-se diferença nas cores devido à diferença de concentrações das soluções.

Após secar as amostras em estufa, foi possível observar-se um filme mais uniforme em comparação com o método 1. Porém, uma análise mais aprofundada na amostra como o auxílio do MEV foi possível observar que o filme ainda era bastante descontínuo.

5.2.1 Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV e EDS

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para efetuar uma análise mais detalhada da superfície, buscando verificar-se a formação do filme e sua morfologia.

Para efetuar as análises, as amostras foram recobertas por uma camada de ouro. Imagens do vidro (substrato) sem deposição da solução foram feitas para fins de comparação, são apresentadas na Figura 22.

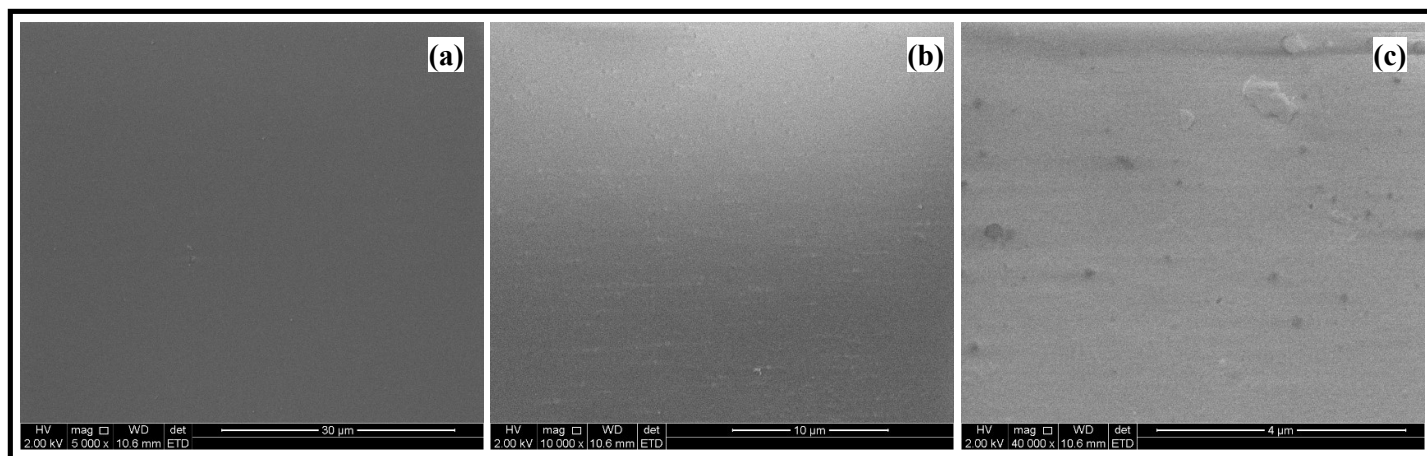


Figura 22 - Imagens de MEV feitas na placa de vidro sem depósito de solução, ampliada de: (a)5.000 vezes, (b)10.000 vezes e (c)40.000 vezes. Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 23 mostra as imagens de MEV das superfícies de amostras obtidas após a deposição de filme. Foi possível verificar a presença do filme, principalmente quando se compara essas imagens com aquelas do substrato “limpo” (Figura 22), notando-se, também, que conforme a concentração de GO aumenta, aumenta também o nível de aglomeração do soluto no filme, evidenciado pelas regiões mais escuras das imagens.

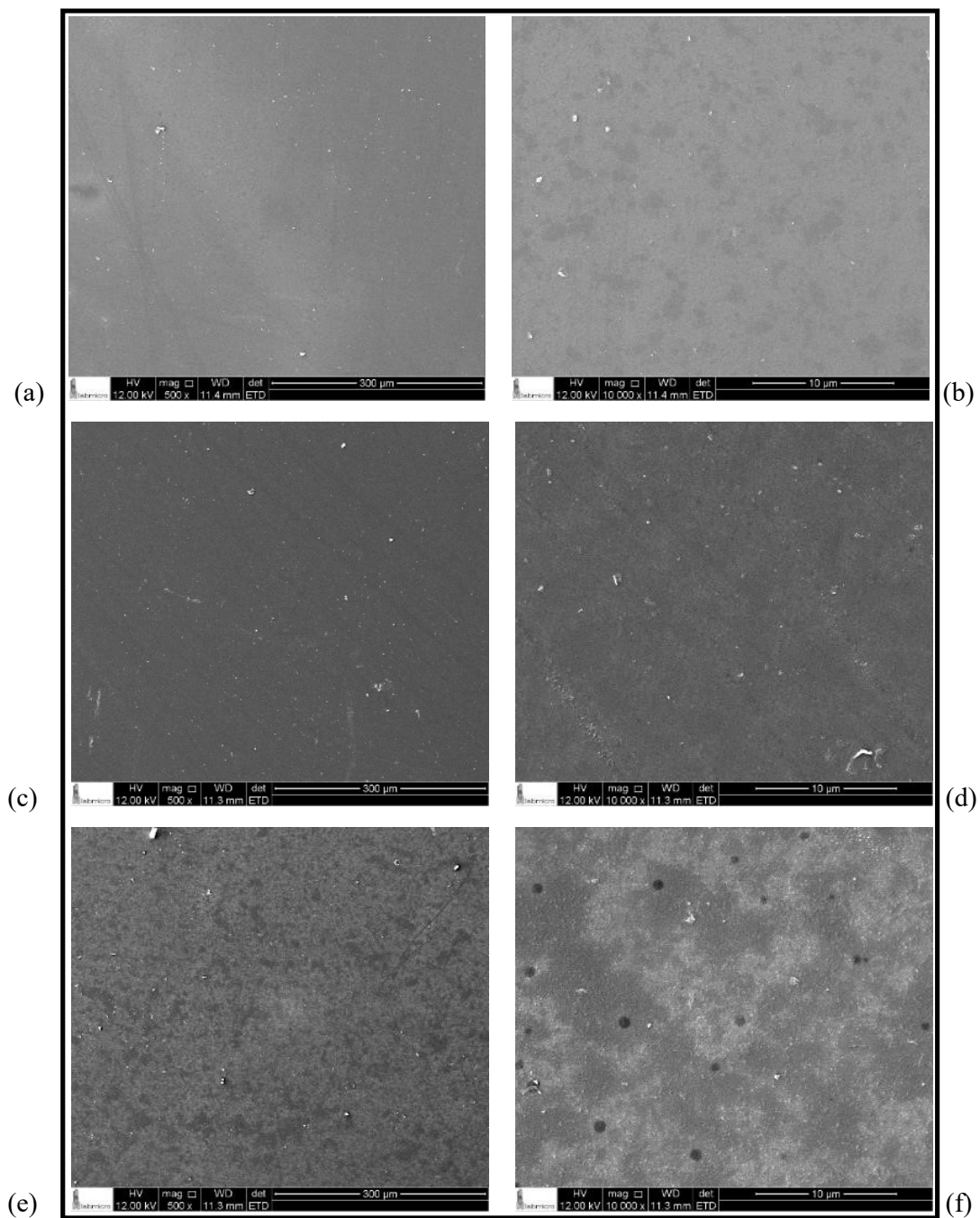


Figura 23 - Imagens de MEV feitas nas amostras (a) D1 (ampliada 500 vezes), (b) D1 (10.000 vezes), (c) D2 (500vezes), (d) D2 (10.000 vezes), (e) D3 (500 vezes), (b) D4 (10.000 vezes). Fonte: elaborado pelo autor

Os recobrimentos mais homogêneos foram observados nas amostras recobertas com a solução 0,25 g/L (D1). Mesmo assim, ainda é possível observar uma aparente descontinuidade no filme. Conforme já descrito anteriormente, novas amostras foram produzidas, no intuito de verificar o efeito do aumento no número de camadas depositadas sobre a homogeneidade e espessura do filme, além de possíveis alterações nas propriedades das amostras.

Como poderia ser antecipado, o aumento no número de camadas diminui a transparência da amostra, provavelmente devido ao aumento na espessura do filme. Na Figura 24 é possível observar-se um aumento na coloração das amostras. Além disso, mesmo utilizando-se a solução mais diluída preparada (0,25 g/L), heterogeneidades na dispersão do GO ainda puderam ser observadas. Para esta análise, foi levada em consideração somente a parte central das amostras, onde o filme é mais uniforme, pois nas bordas das amostras existe um aparente maior acúmulo de material

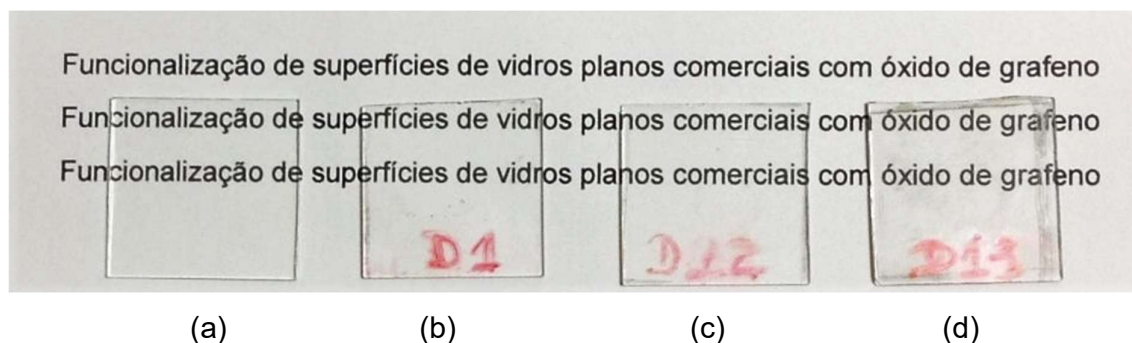
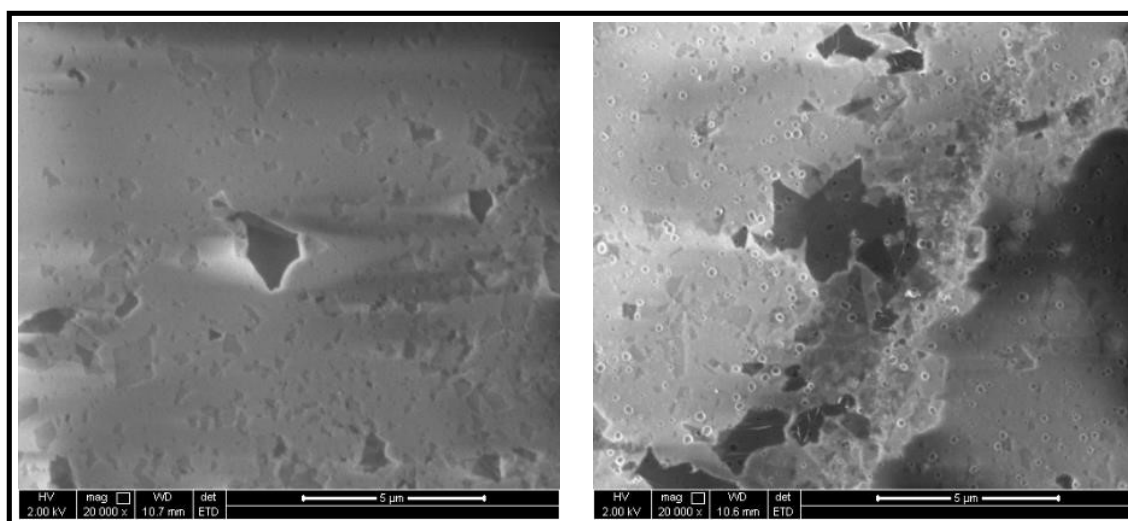


Figura 24 - Imagens das amostras (a) sem deposição da solução, (b) D1, (c) D12 e (d) D13

Fonte: elaborado pelo autor

Além disso, comparando-se as imagens obtidas por MEV, das amostras D12 e D13, conforme mostrado na Figura 25, foi possível observar que a deposição de uma camada sobre outra tornou o filme menos uniforme, com a presença de muitos defeitos. Uma possível explicação para esse fato é que, ao depositar-se uma nova camada, a solução teria desestruturado a camada anterior, já depositada. Apesar disso, a imagem mostrada na Figura 25(b) pode indicar a presença de mais de uma camada, com uma camada sobreposta à outra, apesar da distribuição de material bastante heterogênea. Para ter-se certeza dessa afirmação, entretanto, outras imagens desse tipo deveriam ser obtidas e analisadas, o que não aconteceu, uma vez que não foi dada sequência no uso desse método de deposição.



(a)

(b)

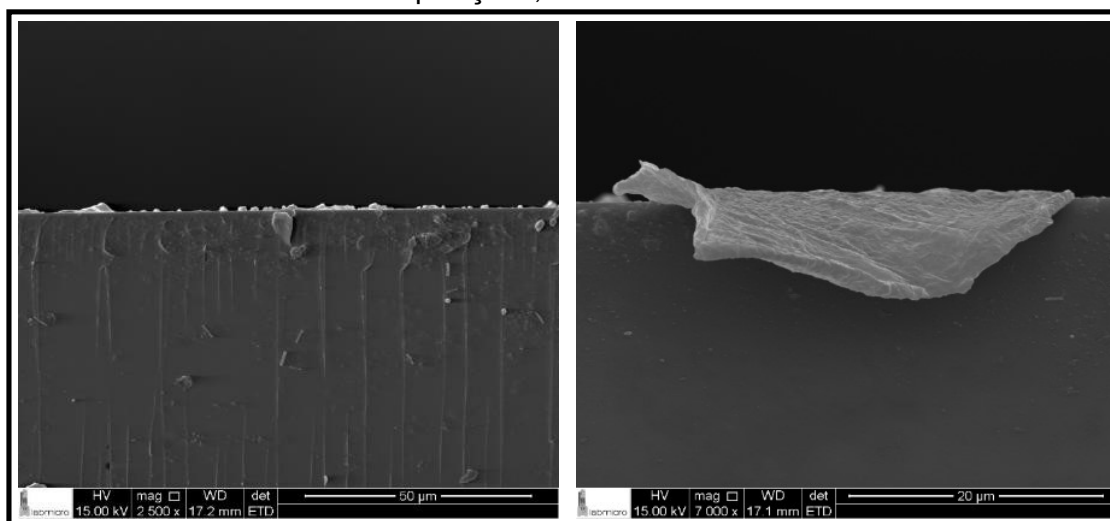
Figura 25 - Imagens das amostras (a) D12, (b) D13 – Ampliação: 20000 vezes

Fonte: elaborado pelo autor

5.2.2 Espessura do filme depositado no substrato

Para buscar conhecer a uniformidade e a espessura dos filmes depositados, foram realizadas fraturas criogênicas em algumas amostras e as superfícies de fratura foram analisadas por MEV e EDS.

A grande descontinuidade do filme pode ser observada na Figura 26, imagem feita por MEV, na secção transversal da lâmina. Na Figura 27, é possível observar-se, novamente a heterogeneidade de depósito e a diferença de espessura para as amostras com uma e duas deposições, D12 e D13.



(a)

(b)

Figura 26 - Imagens da secção transversal da fratura criogênica - amostras D1

Ampliação de: (a) 2500 vezes e (b) 7000 vezes. Fonte: elaborado pelo autor

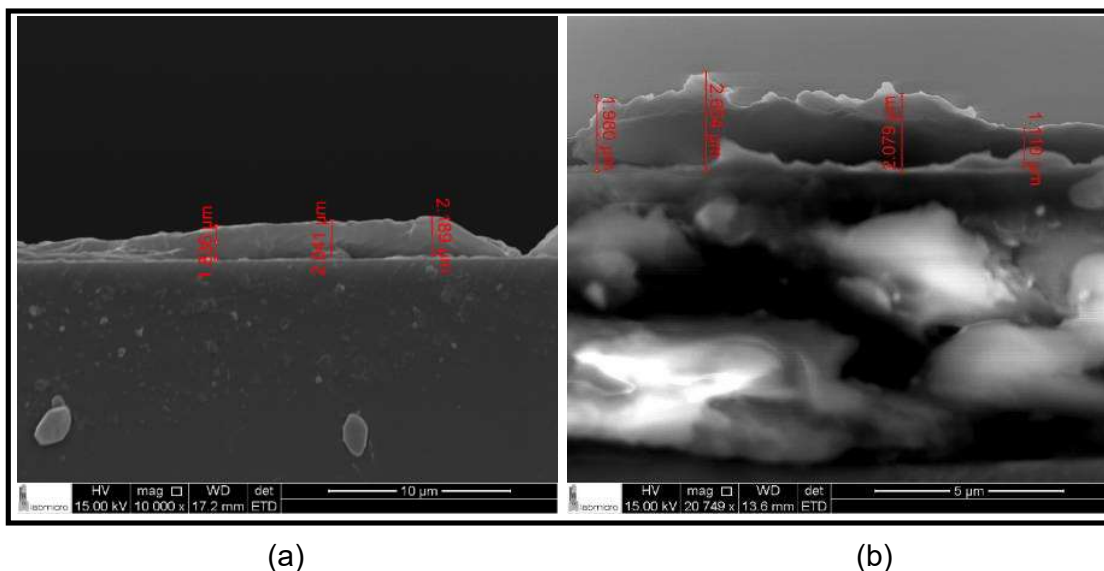


Figura 27 - Imagens da secção transversal da fratura criogênica - amostras D12 e D13
Ampliação de: (a) 10000 vezes e (b) 20000 vezes. Fonte: elaborado pelo autor

Uma análise química semi-quantitativa foi realizada através de EDS, mostrado na Figura 28. É possível observar-se que o filme é praticamente composto por carbono.

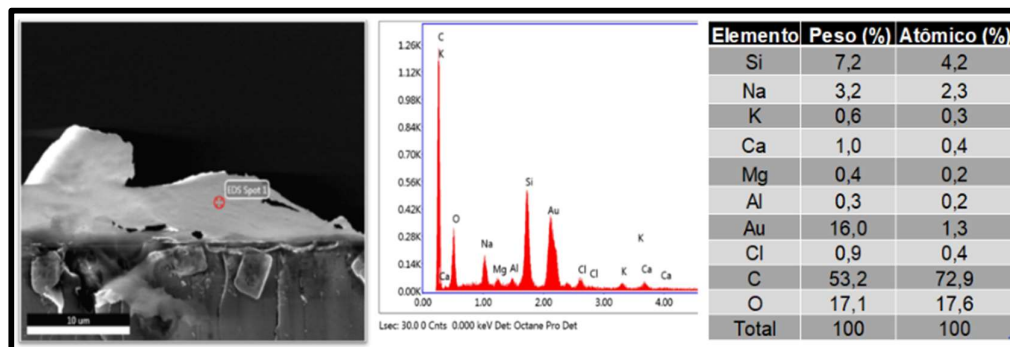


Figura 28 - Micrografia da área selecionada para medição do EDS e o respectivo espectro para amostra D12. Fonte: elaborado pelo autor

5.2.3 Espectroscopia UV/Vis

Com o auxílio de um espectrofotômetro, foram realizadas análises para verificar a absorção de luz pelo conjunto filme-substrato. Foram analisadas amostras com uma, duas e três deposições de filme de GO. Também, para comparação foi analisada uma amostra sem recobrimento com a solução. Os espectros estão demonstrados no Gráfico 1.

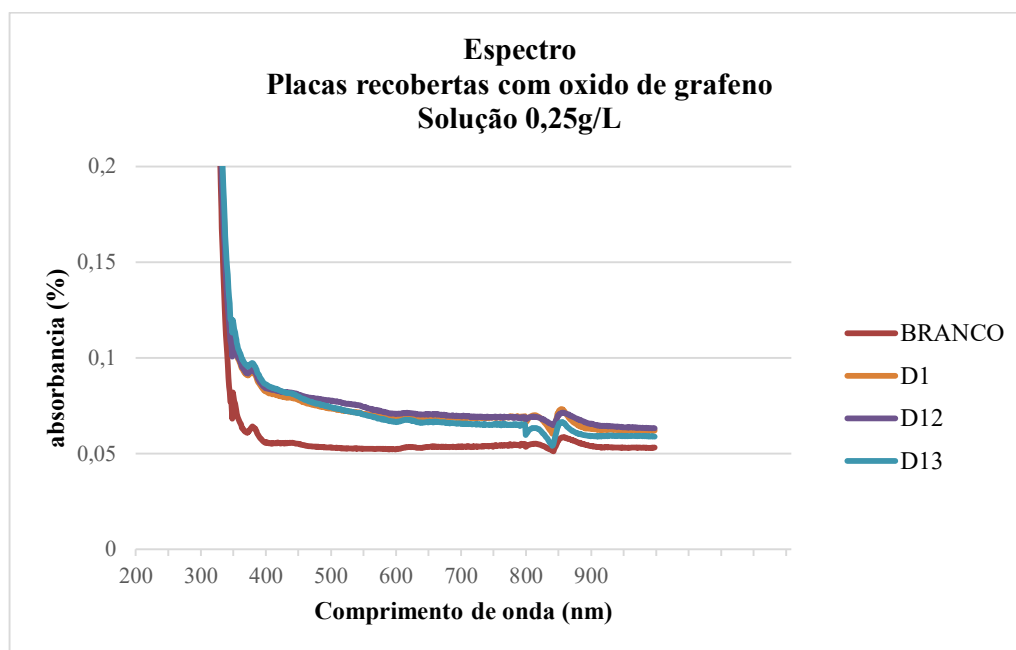


Gráfico 1 - Espectro das amostras recobertas com óxido de grafeno

Pode ser observado que as amostras recobertas apresentam comportamento bastante similar, já que essas amostras absorvem similarmente a luz por todo o espectro. Também é possível observar-se que entre os comprimentos de onda 350 e 600 nm as amostras recobertas absorvem em torno de 3% a mais de luz do que a amostra sem recobrimento e que a partir de 600 nm essa diferença cai para 1,5%.

5.3 Método 3: Dip-Coating (Solução 2 g/L - 1, 2 e 3 imersões)

Com o intuito de produzir um filme de GO mais contínuo sobre o substrato, do que aqueles obtidos nas tentativas anteriores, foi investigada a utilização do método dip-coating para a deposição. Inicialmente, para conhecer-se o comportamento dos componentes nesse sistema, foi utilizada para depósito somente a solução com concentração de 2 g/L. As lâminas utilizadas foram as lâminas com dimensões 25x75 mm (sem recortar).

A Figura 29 mostra a lâmina de vidro sem recobrimento e após receber 1, 2 e 3 camadas de solução. É possível observar-se filmes aparentemente mais uniformes sobre os substratos, quando comparados aos filmes obtidos pelos métodos anteriores e, também, que o aumento de camadas diminui a transparência das amostras.

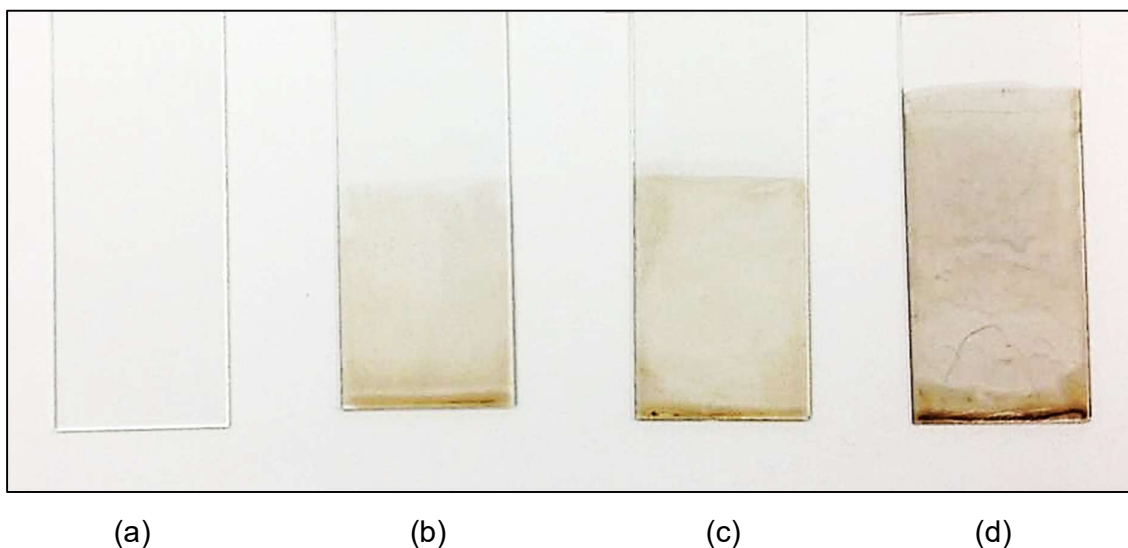


Figura 29 - Lâminas de vidro recobertas com óxido de grafeno (2 g/L) pelo processo de dip-coating, (a) vidro sem recobrimento, (b) 1 imersão, (c) 2 imersões e (d) 3 imersões. Fonte: elaborada pelo autor

As imagens feitas em MEV, Figura 30, também demonstram que o filme formado é mais uniforme em comparação às amostras do método 2.

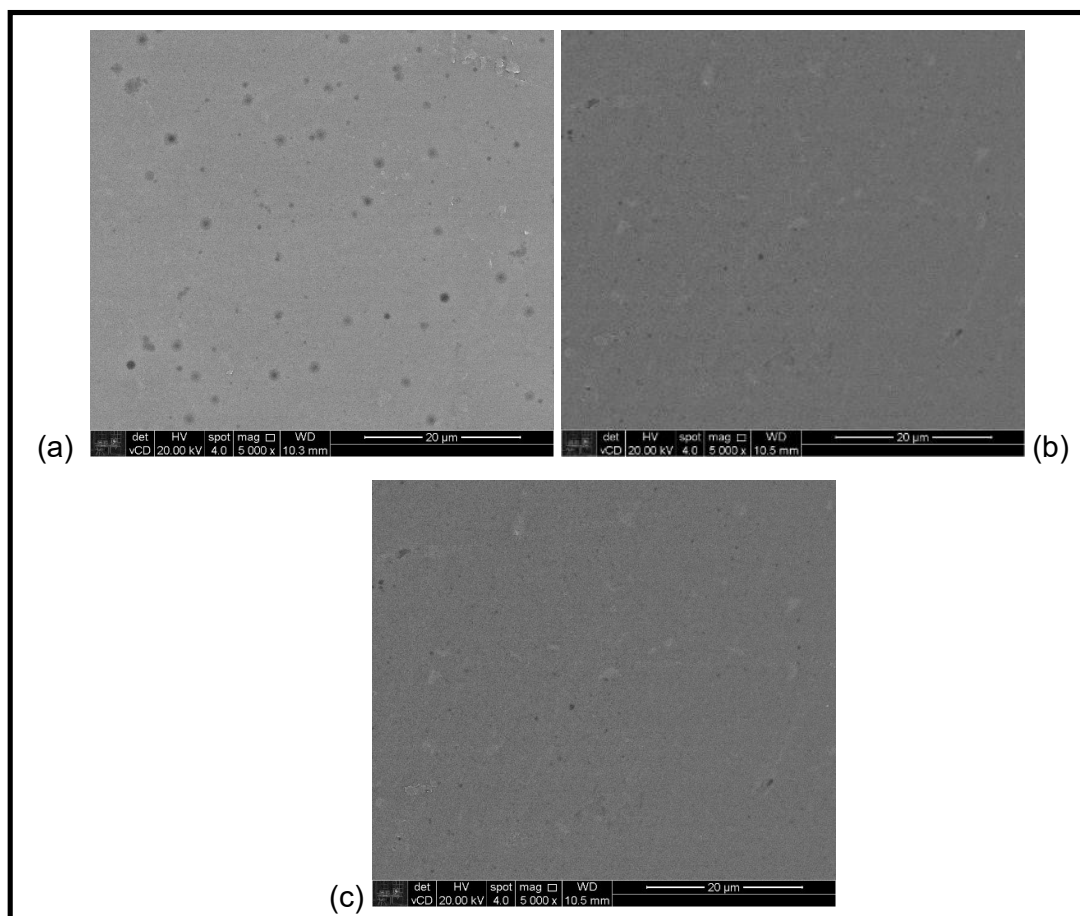


Figura 30 - Imagens feitas no MEV para as amostras recobertas com a solução de GO 2 g/L (a) A1 – uma imersão, (b) A2 – duas imersões e (c) A3 – três imersões. Ampliação 5000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor

5.4 Método 3: Dip-Coating (Soluções 0,05 g/L, 0,1 g/L e 2 g/L – 1 imersão)

Após analisar-se o efeito das sucessivas imersões e com a motivação de produzir filmes mais transparentes (obter recobrimento do substrato de vidro, sem diminuir-lhe significativamente a transparência é uma das metas deste estudo), novas amostras foram produzidas, desta vez com soluções mais diluídas (0,05 g/L e 0,1 g/L) e imergindo os substratos somente uma vez na solução. As lâminas utilizadas foram as lâminas com dimensões 25x75 mm (sem recortar).

A Figura 31 mostra as soluções de óxido de grafeno preparadas nas seguintes concentrações: 0,05 g/L, 0,1 g/L e 2 g/L. O resultado visual do depósito de uma camada dessas soluções nos substratos é mostrado na Figura 32.

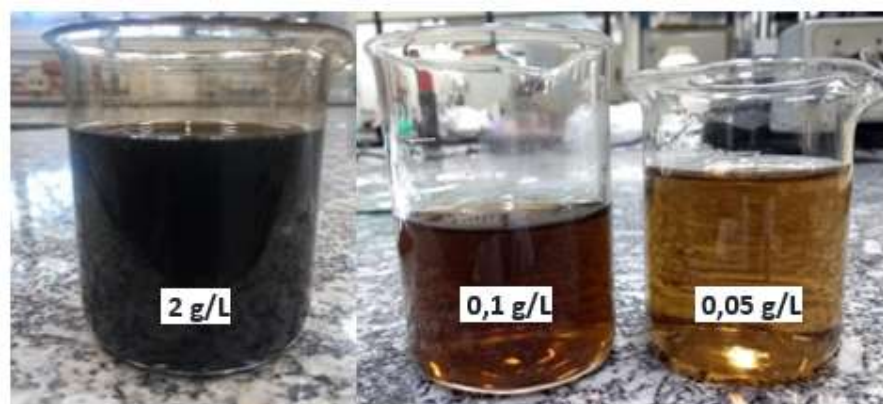


Figura 31 – Soluções de GO nas concentrações 2 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L - Fonte: elaborada pelo autor

Como pode ser observado na Figura 32(d), mesmo o depósito de camada única de solução 2 g/L, já causa visível redução na transparência do substrato, o que já havia sido observado no depósito anterior (Figura 29(b)), enquanto que os depósitos das duas outras soluções mais diluídas – amostras das Figuras 32(b) e 32(c) – não impactaram essa propriedade óptica.

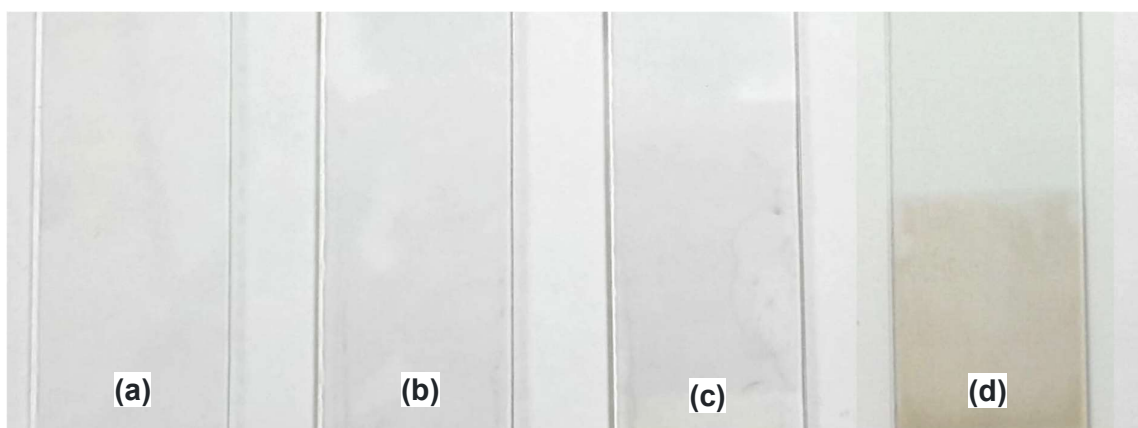


Figura 32 – Lâminas de vidro recobertas com óxido de grafeno pelo processo de dip-coating, (a) vidro sem recobrimento, (b) solução 0,05 g/L, (c) solução 0,1 g/L e (d) 2 g/L Fonte: elaborada pelo autor

5.4.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e EDS

Para uma análise mais detalhada do filme depositado no substrato, imagens em MEV foram produzidas das superfícies e de secções transversais das amostras que receberam o filme de GO. Também, uma análise química semi-quantitativa foi realizada através de EDS. Para a realização dessas análises, como o conjunto substrato-filme é isolante elétrico, as amostras foram recobertas por uma fina camada de platina, pelo processo de sputtering.

Na Figura 33 é possível comparar as imagens das superfícies das amostras com e sem recobrimento. É possível verificar a presença de filme em todas as amostras recobertas. Para as amostras recobertas com a solução de 0,05 g/L, 33(c) e 33(d), ficaram evidenciados pequenos defeitos pontuais na superfície. Já para as demais, esses defeitos não são visíveis. Por outro lado, são perceptíveis pontos de aparente aglomeração de material na superfície das amostras recobertas com as soluções de 0,1 g/L e 2 g/L.

As Figuras 34, 35 e 36 mostram as análises feitas nas secções transversais de fratura criogênica das amostras recobertas. É possível observar-se nitidamente a presença do filme depositado, como também o aumento na espessura do filme de acordo com o aumento da concentração, conforme resumido na Tabela 2.

Tabela 2 – Espessuras dos Filmes

Solução (g/L)	Espessura do filme (nm)	
	Mín e Máx	Média
0,05	45 - 48	46,5
0,1	198 - 204	201,0
2	448 - 577	512,5

Para auxiliar na caracterização do filme depositado, inclusive no sentido de comprovar se a camada visualizada era mesmo de GO, diversas regiões das amostras foram submetidas à análise química semi-quantitativa através de EDS. As regiões analisadas e os seus resultados encontram-se mostrados nas Figuras 37, 38 e 39. A presença do composto de carbono pode ser observada em todas as seleções feitas pelo EDS nos filmes. É possível também observar a ausência de carbono, e somente a composição química do substrato (vidro sodo-cálcico), na área escolhida da parte sem recobrimento (*Selected Area 1*, na Figura 38).

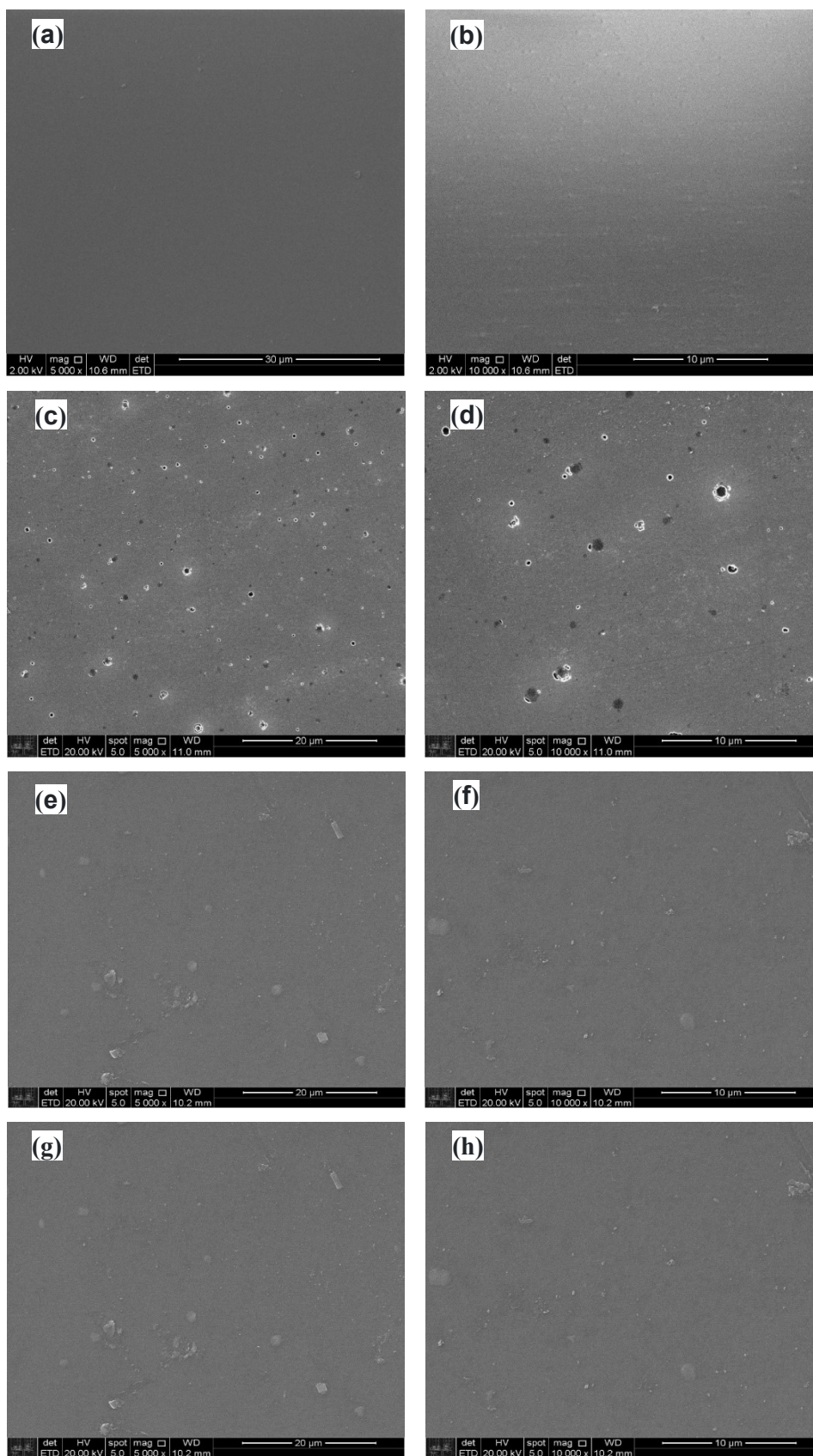


Figura 33 - Imagens feitas em MEV para as amostras sem recobrimento (a) e (b) e recobertas com a solução de 0,05 g/L (c) e (d), 0,1 g/L (e) e (f), 2 g/L (e) e (f) – Ampliação 5000 e 10000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor

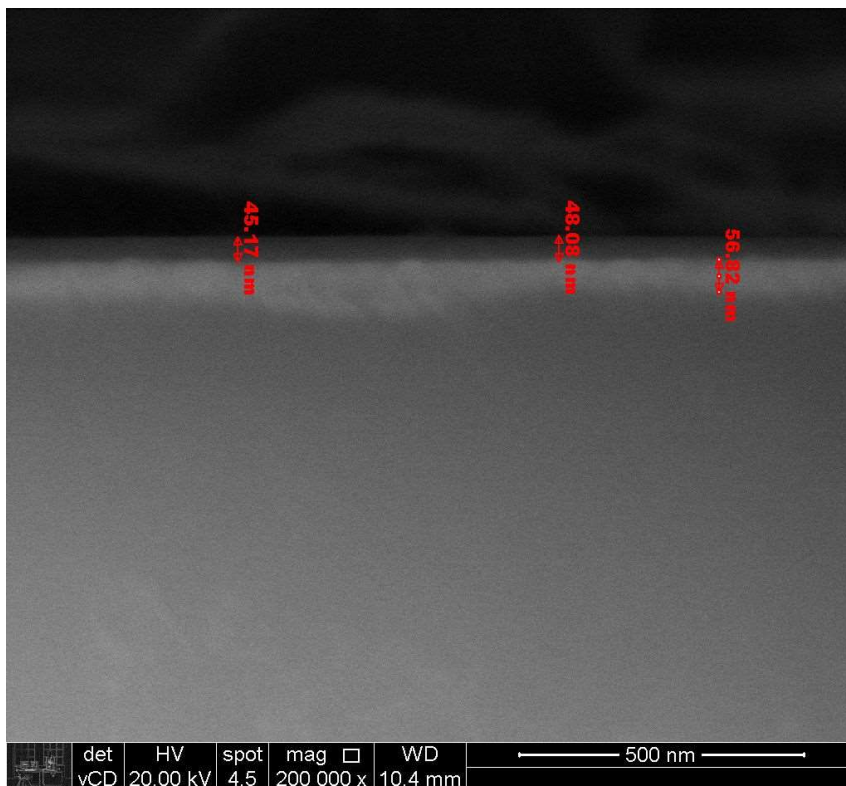


Figura 34 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,05 g/L Ampliação: 200000 vezes. Fonte: elaborada pelo autor

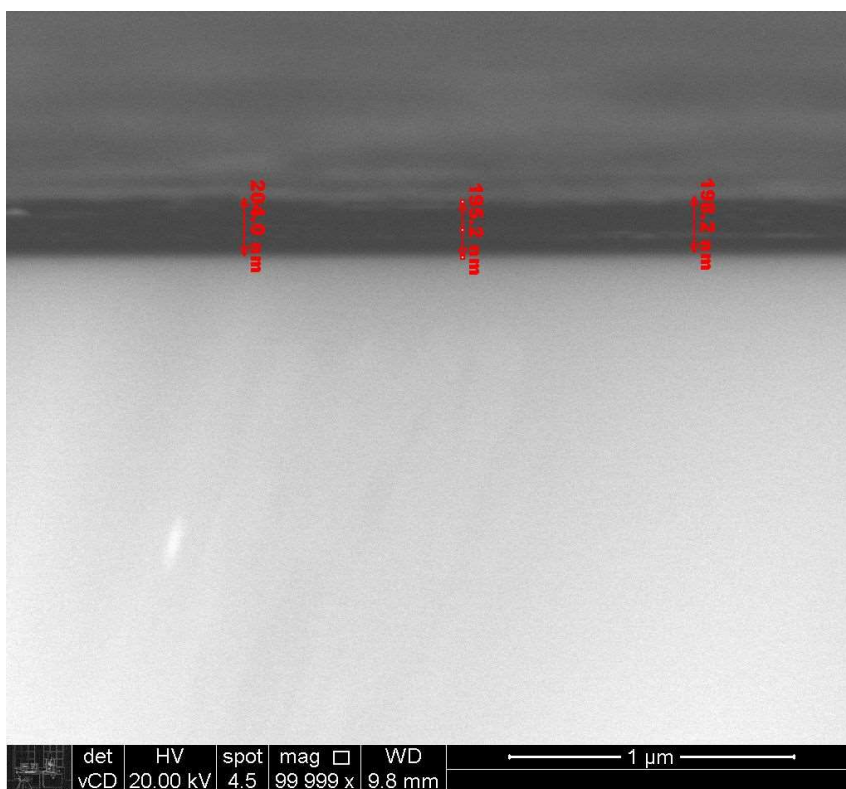


Figura 35 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,1 g/L Ampliação: 100000 vezes Fonte: elaborada pelo autor

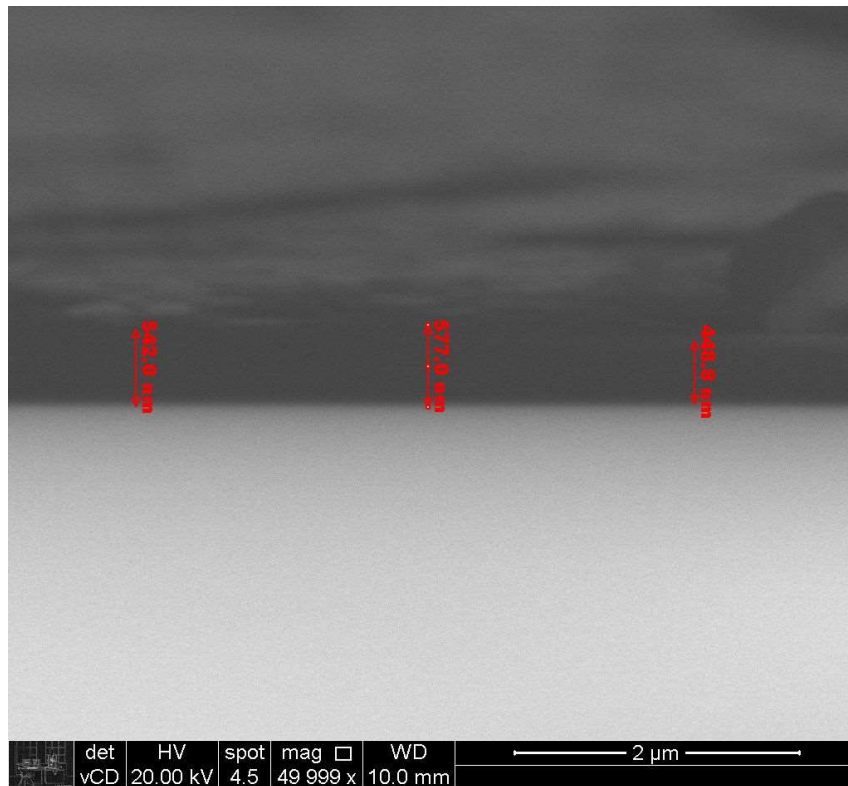
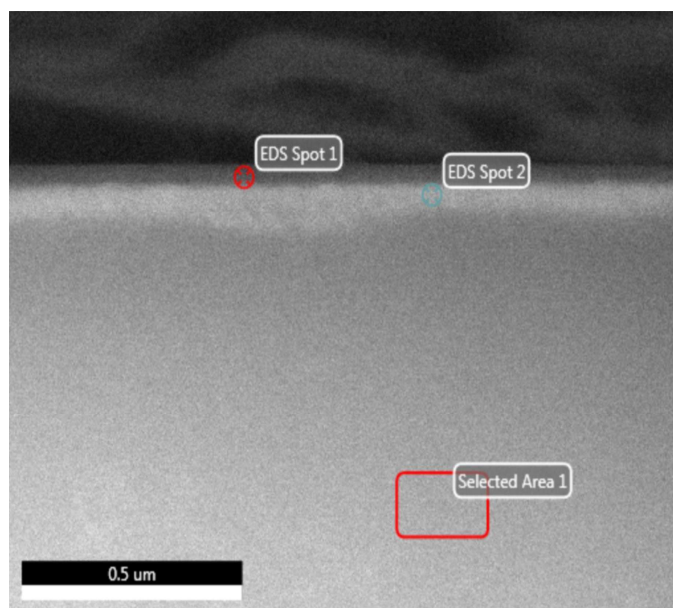


Figura 36 - Imagem feita em MEV na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 2 g/L Ampliação 50000 vezes Fonte: elaborada pelo autor



EDS Spot 1			EDS Spot 2			EDS Area 1		
Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %
SiO ₂	50,0	44,8	SiO ₂	29,1	23,9	SiO ₂	73,9	73,2
Na ₂ O	5,0	4,4	Na ₂ O	5,2	4,1	Na ₂ O	11,4	10,9
K ₂ O	2,1	1,2	K ₂ O	0,8	0,4	K ₂ O	1,6	1,0
CaO	9,6	9,3	CaO	3,8	3,4	CaO	8,7	9,3
MgO	1,4	1,9	MgO	1,2	1,5	MgO	3,3	4,9
Al ₂ O ₃	0,7	0,4	Al ₂ O ₃	0,6	0,3	Al ₂ O ₃	1,1	0,7
CO ₂	31,1	38,1	CO ₂	59,2	66,4	Total	100,0	100,0
Total	100,0	100,0	Total	100,0	100,0			
C	15,3	25,8	C	33,0	45,8			

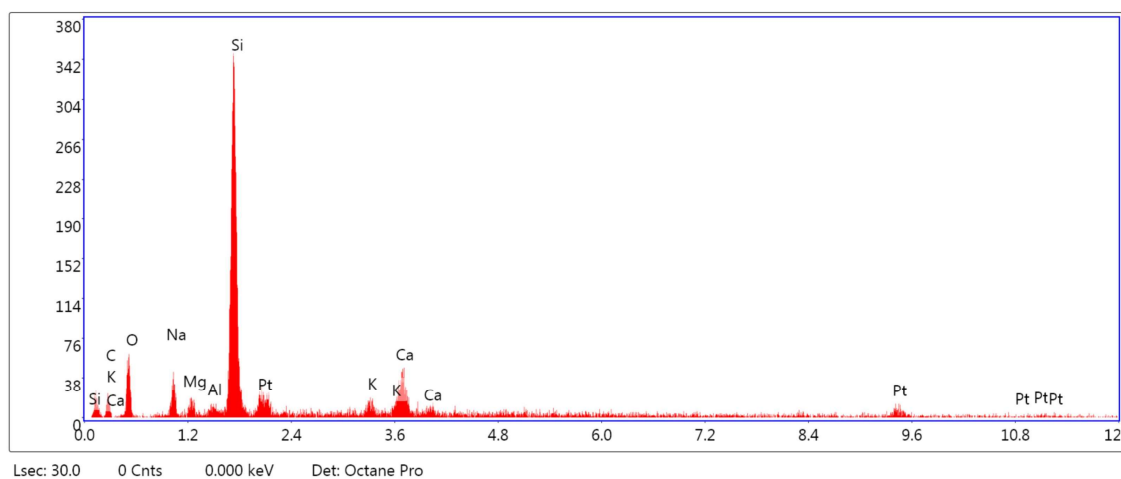
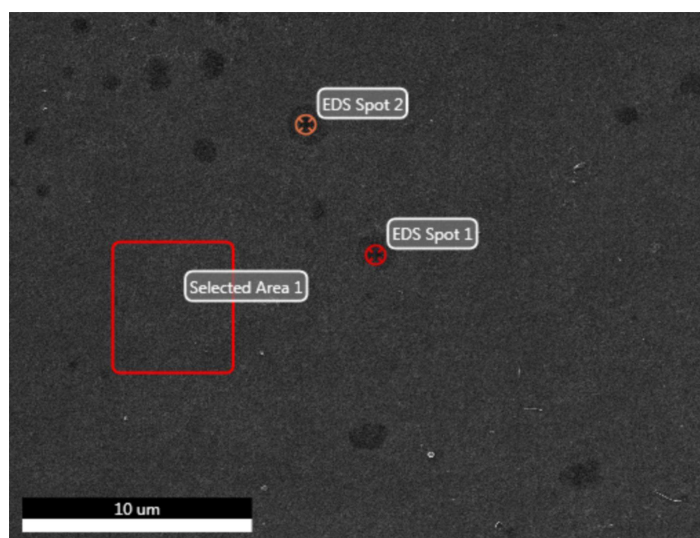


Figura 37 – Análise EDS na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 0,05 g/L Fonte: elaborada pelo autor



EDS Area 1			EDS Spot 1			EDS Spot 2		
Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %
SiO ₂	29,1	23,9	SiO ₂	30,3	24,9	SiO ₂	29,9	25,5
Na ₂ O	5,2	4,1	Na ₂ O	4,5	3,6	Na ₂ O	5,4	3,7
K ₂ O	0,8	0,4	K ₂ O	0,7	0,4	K ₂ O	0,7	0,3
CaO	3,8	3,4	CaO	3,5	3,1	CaO	3,7	3,0
MgO	1,2	1,5	MgO	1,1	1,3	MgO	1,0	1,1
Al ₂ O ₃	0,6	0,3	Al ₂ O ₃	0,6	0,3	Al ₂ O ₃	0,5	0,3
CO ₂	59,2	66,4	CO ₂	59,3	66,5	CO ₂	58,8	66,0
Total	100,0	100,0	Total	100,0	100,0	Total	100,0	100,0
C	29,6	46,5	C	29,7	32,5	C	29,4	46,2

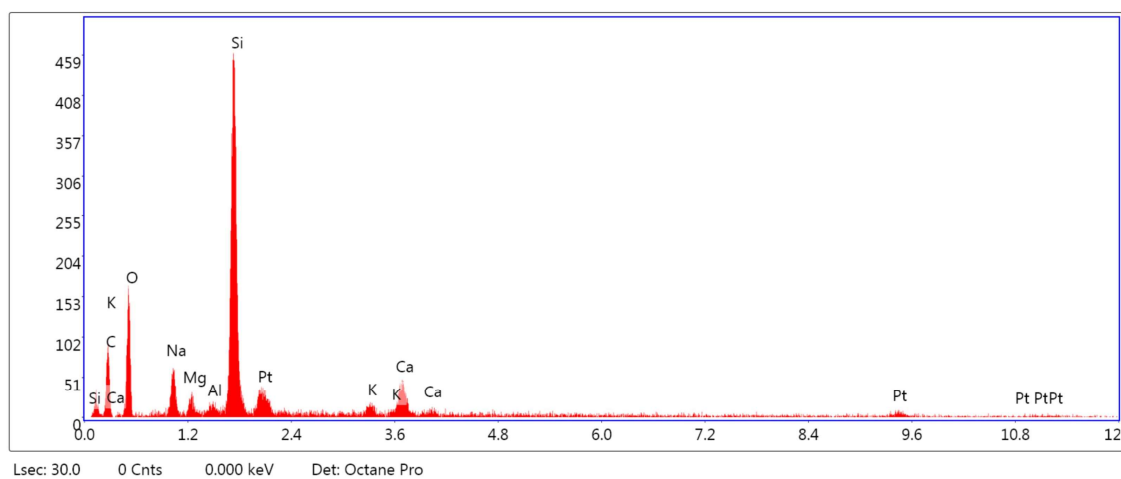
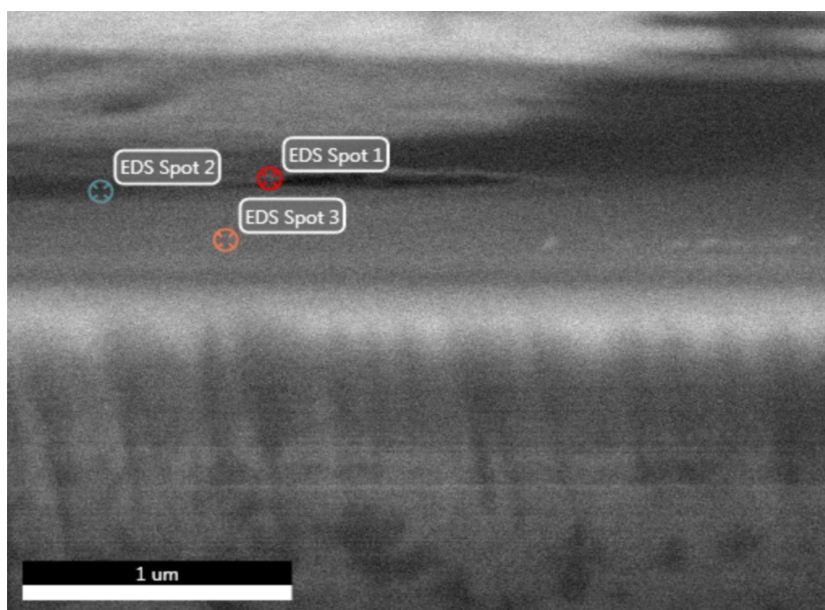


Figura 38 – Análise EDS na superfície da amostra recoberta com a solução de GO de 0,1 g/L Fonte: elaborada pelo autor



EDS Spot 1			EDS Spot 2			EDS Spot 3		
Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %	Elemento	Peso %	Atômico %
SiO ₂	60,4	57,3	SiO ₂	57,2	53,7	SiO ₂	43,6	38,3
Na ₂ O	15,2	14,0	Na ₂ O	14,6	12,4	Na ₂ O	12,1	10,3
K ₂ O	0,9	0,5	K ₂ O	0,9	0,5	K ₂ O	0,6	0,3
CaO	4,6	4,6	CaO	4,7	4,8	CaO	3,2	3,0
MgO	4,4	6,3	MgO	6,0	8,5	MgO	3,4	4,5
Al ₂ O ₃	2,0	1,1	Al ₂ O ₃	1,8	0,9	Al ₂ O ₃	1,5	0,8
CO ₂	12,5	16,1	CO ₂	14,8	19,2	CO ₂	35,6	42,8
Total	100,0	100,0	Total	100,0	100,0	Total	100,0	100,0
C	3,5	5,5	C	4,2	6,7	C	10,5	15,8

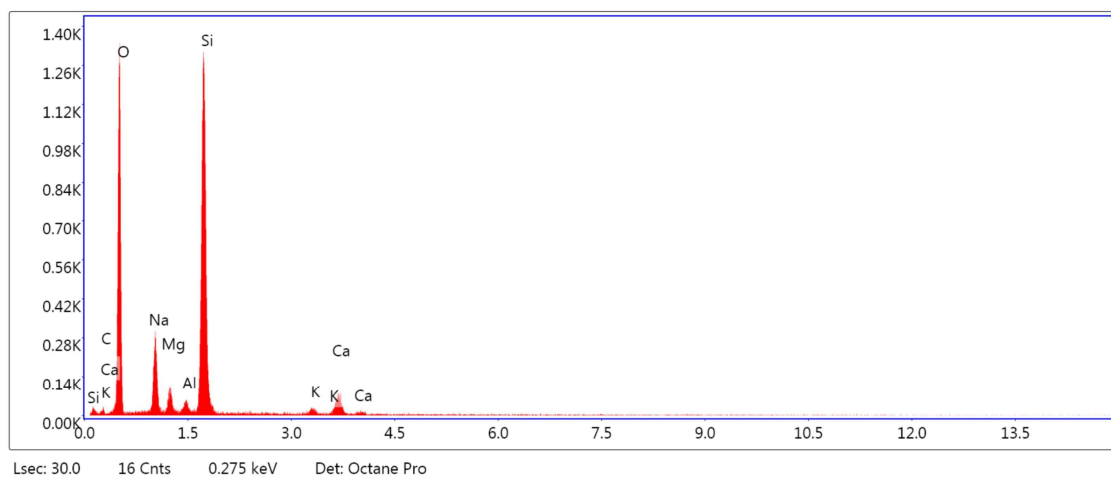


Figura 39 – Análise EDS na secção transversal da amostra recoberta com a solução de GO de 2,0 g/L Fonte: elaborada pelo autor

5.4.1 Difração de Raios X (DRX)

O Gráfico 2 apresenta as curvas de DRX obtidas para as amostras recobertas com as soluções de 2 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L. Para fins de comparação, foi analisada também uma amostra de substrato sem recobrimento.

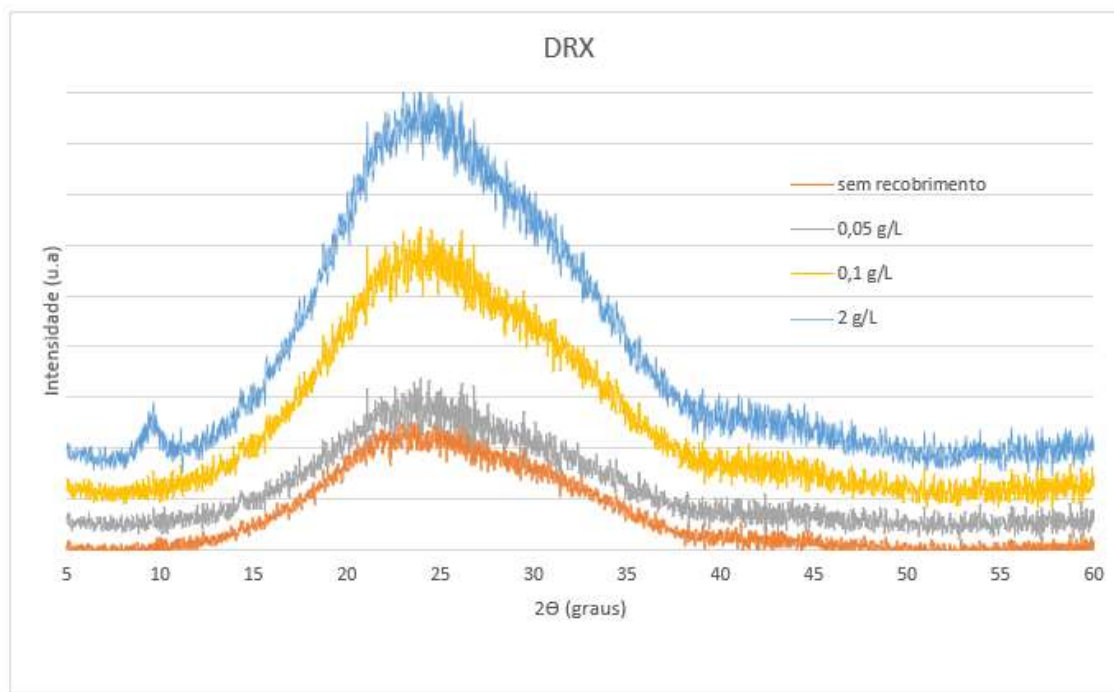


Gráfico 2 – Curvas de DRX para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.

Como pode ser observado, uma banda na região de $2\theta \sim 15-40^\circ$ está presente em todas as amostras, de acordo com a ficha JCPDS 29-0085 essa banda é referente à fase do SiO_2 [54]

A presença de um pico em $2\theta \sim 10^\circ$, referente ao plano (001) do GO, ficou evidenciada na amostra recoberta com a solução de 2 g/L. Entretanto, as amostras recobertas com as soluções de 0,1 g/L e 0,05 g/L não apresentaram esse pico. Conforme GHULAM e co-autores [55], quando ocorre a redução do óxido de grafeno, o pico nessa região de $2\theta \sim 10^\circ$ desaparece e um novo pico referente ao plano (002) do GO, surge na região de $2\theta \sim 25^\circ$. Esse novo pico não pôde ser observado na análise apresentada, mesmo que ele esteja presente, uma vez que ele fica obscurecido, sobreposto pela grande banda amorfa de SiO_2 .

5.4.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O Gráfico 3 apresenta as curvas de FTIR obtidas para as amostras sem recobrimento e recobertas com as soluções de 0,05 g/L, 0,1 g/L e 2 g/L. A Tabela 3 apresenta as atribuições das bandas identificadas nos espectros. [52,53]

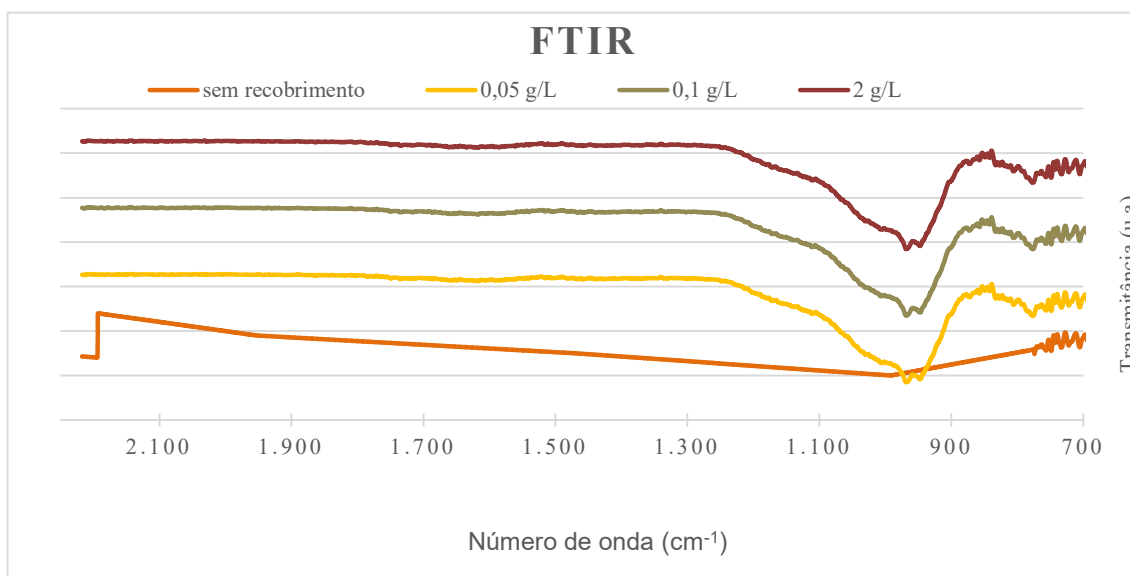


Gráfico 3 – Curvas de FTIR para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2 g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.

Tabela 3 – Bandas de absorção de destaque, na técnica de FTIR [52, 53]

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1726	Estiramento C=O em COOH
1580	Estiramento C=C dos anéis aromáticos
1426	Estiramento C-H sp ³
1145	Estiramento C-O-C em grupos epóxidos
1043	Estiramento C-O
949	Estiramento C-H sp ²

Analisando-se o espectro das amostras recobertas com o óxido de grafeno, é possível verificar a presença de grupos funcionais oxigenados. Foram observadas bandas intensas centradas em 949 cm⁻¹, referentes ao estiramento de C-H sp²; em 1043 cm⁻¹, referente ao estiramento de C-O e em 1145 cm⁻¹, referente ao

estiramento de grupos epóxidos (C-O-C). Outras bandas menos intensas foram observadas em 1426 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H em carbonos com orbital sp^3 ; em 1580 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações duplas em compostos fenólicos e em 1726 cm^{-1} , referente ao estiramento da carboxila (C=O). Também, foi possível observar-se que não houve diferença significativa no espectro obtido para as três amostras recobertas.

5.4.3 Espectroscopia Raman

O Gráfico 4 apresenta os espectros obtidos para as amostras recobertas com as soluções de 2 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L. Traz, também, para efeito de comparação espectro da amostra sem o recobrimento. Para auxiliar na interpretação dos resultados, a Figura traz, em seu canto direito superior, gráfico extraído da literatura, descrevendo as atribuições nos espectros das bandas identificadas.

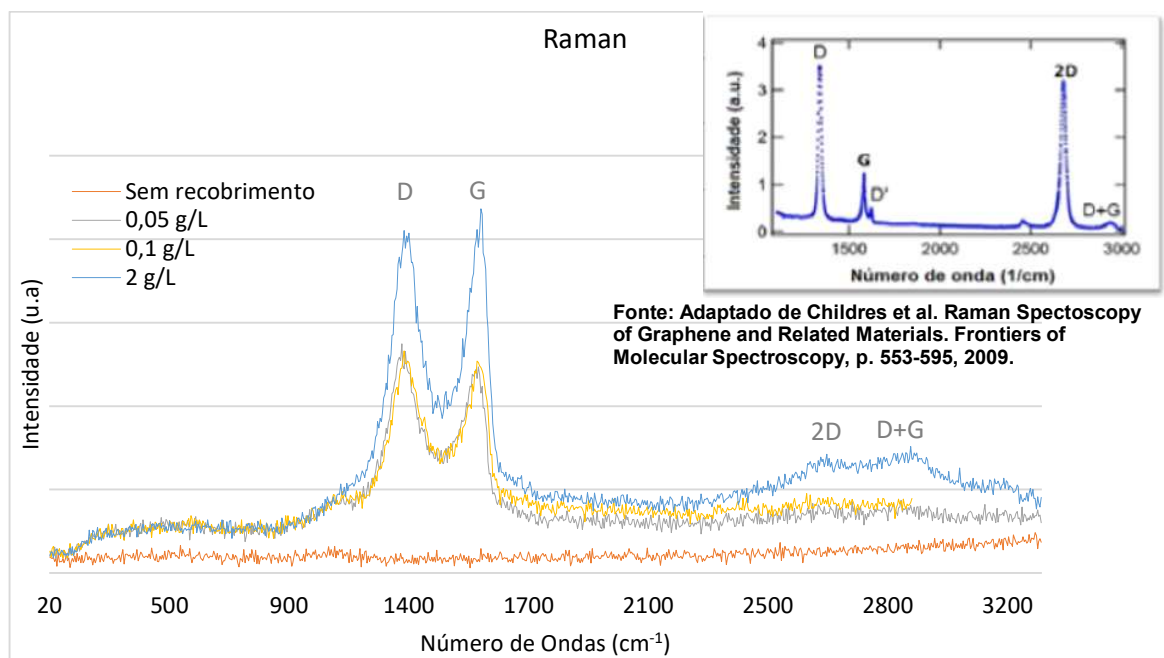


Gráfico 4 - Espectros Raman para as amostras recobertas com as soluções de GO nas concentrações de 2 g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L e sem recobrimento.

Como pode ser observado no Gráfico 4, as amostras apresentaram bandas mais intensas na região próxima de 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , referentes às bandas **D** e **G** [49], respectivamente. Além disso, também é possível observar-se a ocorrência de bandas com baixa intensidade na região próxima a 2690 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} , referentes às bandas 2D e D+G [49], respectivamente.

Segundo Childres e co-autores [49], a banda **G** está associada à vibração da ligação C-C no plano do cristal e é também conhecida como banda grafítica, por estar presente em todos os alótropos do carbono. A banda **D**, também conhecida como banda amorfa, tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. As bandas 2D e D+G permitem determinar a ordem de empilhamento das folhas de grafeno. A banda 2D está relacionada à estrutura bidimensional do material e a partir dela é possível identificar monolâminas de grafeno no material.

A razão ID/IG, de intensidade das bandas D e G, permitem fazer uma estimativa da desordem ou dos defeitos da estrutura. Para a amostra recoberta com a solução de 2 g/L, a razão de intensidade de pico ID/IG é aproximadamente 0,98 e para as amostras recobertas com as soluções de 0,1 g/L e 0,05 g/L, a razão é aproximadamente 1,1, confirmando a redução do número médio de ligações sp^2 e defeitos de borda ocorridos pela formação de ligações C=C, devida à redução do óxido de grafeno. [56]

5.4.4 Molhabilidade e energia de superfície

Para verificar-se a molhabilidade das soluções precursoras sobre a placa de vidro, bem como determinar-se as energias de superfície das superfícies recobertas com o filme de GO, foram medidos os ângulos de contato através do método da gota sésil, em temperatura ambiente e pressão ambiente. As medições foram realizadas imediatamente após o contato da gota com a superfície do vidro para evitar possíveis distorções provenientes do processo de evaporação ou adsorção. Foram realizadas 5 medidas de ângulo para cada condição, sendo que os valores reportados representam a média aritmética dessas medidas.

Os resultados obtidos para os ângulos de contato das soluções precursoras sobre os substratos de vidro encontram-se apresentados na Tabela 4. Como pode ser observado, os valores para o ângulo de contato aumenta conforme o aumento da concentração das soluções. Isto era previsto, pois de acordo com Kamatchi e co-autores [57], em solução de GO mais concentradas, a tensão superficial da solução é mais alta devido à ação das forças de Van der Waals. A molhabilidade é evidenciada principalmente pelo ângulo de contato, que mostra o grau de umectação quando um sólido e um líquido interagem. Quanto maior o ângulo de contato, menor será a molhabilidade [58]. Com isso, pode-se concluir que o aumento da concentração de óxido de grafeno nas soluções diminui a molhabilidade da suspensão sobre o vidro.

Tabela 4 – Ângulos de contato das soluções de óxido de grafeno com o substrato de vidro.

Solução	Ângulo de contato
	(°)
Água deionizada	14,7 ± 1,6
GO 0,05 g/L	16,1 ± 0,7
GO 0,1 g/L	22,0 ± 0,6
GO 2,0 g/L	24,4 ± 0,7

A Tabela 5 apresenta os valores medidos para os ângulos de contato e também as energias superficiais calculadas a partir deles, para os substratos com e sem recobrimento. Traz também as espessuras medidas para os filmes (discutidas no item 5.4.1). Como pode ser observado, o recobrimento proporcionou o aumento

no ângulo de contato para o líquido polar (água deionizada, H₂O) e a diminuição do ângulo de contato para o líquido apolar (di-iodometano, CH₂I₂), ou seja, tornando a superfície do substrato mais hidrofóbica, o que pode ser atribuído à diminuição da energia de superfície do vidro recoberto. A Figura 40 apresenta uma representação esquemática dos ângulos de contato medidos, de maneira a permitir uma visualização dos ângulos reais obtidos no ensaio, para cada condição.

Tabela 5 – Energia de Superfície dos substratos com e sem recobrimento

Substrato	Espessura média do filme	Ângulo de contato		E _{sup} (mJ/m ²)
		H ₂ O	CH ₂ I ₂	
	(nm)	(°)	(°)	
Vidro sem recobrimento	0,0	14,7 ± 1,6	50,9 ± 1,6	56,8
Vidro recoberto GO 0,05 g/L	46,0	33,3 ± 1,8	44,5 ± 0,7	37,7
Vidro recoberto GO 0,1 g/L	201,0	32,7 ± 1,0	44 ± 0,9	37,9
Vidro recoberto GO 2,0 g/L	513,0	19,7 ± 1,3	47 ± 0,9	45,3

Comparando-se as informações trazidas pela Tabela 5, é possível observar-se que não há uma correlação direta entre espessura do filme e a energia de superfície, embora exista, aparentemente, a tendência de aumento da energia de superfície com a espessura. Conforme Young e co-autores [61], isso pode estar relacionado à rugosidade da superfície, resultante do agrupamento das multicamadas. A energia superficial do óxido de grafeno também foi analisada por Wang e co-autores [62], que observaram que a presença de ligações covalentes de grupos epóxi e hidroxila no óxido de grafeno, elevam a energia superficial quando comparada com outros derivados da grafita, como o grafeno. Porém, as superfícies do óxido de grafeno continuam sendo hidrofóbicas e destacam que essa propriedade oferece ao material potenciais aplicações em dispositivos biomédicos e eletrônicos.

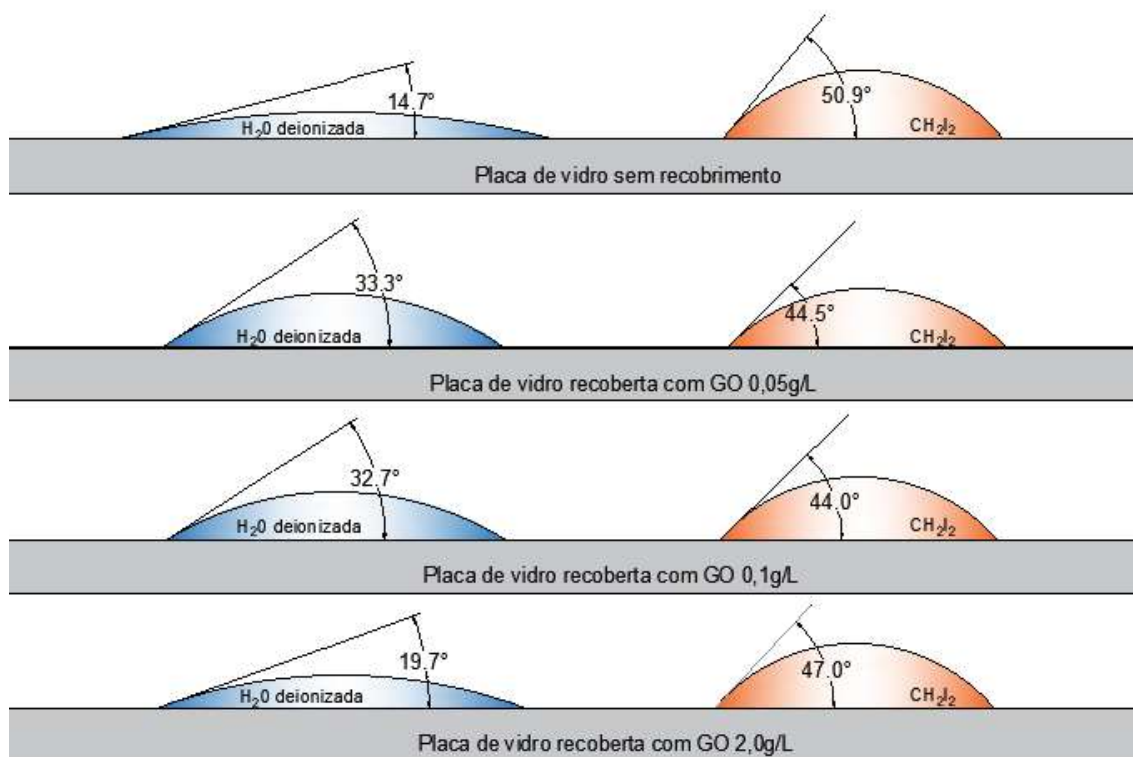


Figura 40 – Representação esquemática com ângulos reais obtidos no ensaio de gota séssil. Fonte: elaborada pelo autor

O aumento da hidrofobicidade de superfícies revestidas com grafeno já foi também reportado por outros autores. Nine e co-autores [59], analisaram revestimentos super-hidrofóbicos de compósito à base de grafeno com propriedades robustas de autolimpeza e barreira contra corrosão. Wang e co-autores [60], avaliaram os revestimentos como um método de baixo custo para a preparação de revestimento super-hidrofóbico anticorrosivo e mecanicamente estável, com base em grafeno esfoliado eletroquimicamente. Descreveram a potencial aplicação desses revestimentos em ambientes sujeitos a intempéries e preocuparam-se em analisar a resistência do revestimento submetido a jatos de água e de areia.

6 CONCLUSÕES

As análises e observações reunidas ao longo deste trabalho, permitiram chegar-se às seguintes conclusões:

- O processo de Hummers modificado, aperfeiçoado no Laboratório de Reologia e Engenharia de Polímeros do PMT/USP mostrou-se eficiente na produção de óxido de grafeno.
- Foi possível comprovar-se o depósito de um filme de GO sobre um substrato de vidro comercial, utilizando-se o método de dip-coating e soluções de GO.
- A presença do filme pôde ser detectada através dos resultados das análises por DRX, pois a presença de um pico em $2 \sim 10^\circ$, refere-se ao plano (001) do GO.
- As curvas obtidas na análise por FTIR comprovam a existência de compostos de carbono sobre a placa de vidro.
- Foi possível observar-se a presença bem destacada das bandas **D**, **G**, **2D** e **G+D** nos espectros obtidos por Raman, bandas características de compostos de grafite.
- Observação por MEV, de seções transversais do substrato contendo filme, permitiram visualizar-se a presença dos filmes e medir suas espessuras. Análise química semi-quantitativa por EDS dessas mesmas regiões confirmaram que os filmes depositados sobre os substratos eram compostos de carbono.
- Foi possível observar-se que a espessura do filme depositado aumenta, conforme aumenta a concentração de GO na solução.
- Os resultados da análise por espectroscopia UV/Vis mostraram que é possível produzir-se filmes transparentes com solução de óxido de grafeno mais diluída (0,25 g/L). Mesmo nas amostras que receberam três deposições de filme, o conjunto filme/substrato não apresentou perda significativa na transparência.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de métodos para melhorar a dispersão da solução: uso de diferentes dispersantes orgânicos para garantir a dispersão das partículas de GO na solução.
- Analisar as propriedades elétricas dos filmes, caso presentes.
- Adaptar ou propor técnicas para testar-se a aderência dos filmes.
- Realizar depósitos de filmes empregando soluções de GO mais diluídas.
- Realizar medidas de transmissão óptica em equipamento mais sensível e para todas as amostras preparadas.

8 REFERÊNCIAS

1. GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
2. LEE, C.S.; COJOCARU, C.S.; MOUJAHID, W.; LEBENTAL, B.; CHAIGNEAU, M.; CHÂTELET, M.; NORMAND, F.; MAURICE, J.L. Synthesis of conducting transparent few-layer graphene directly on glass at 450 °C. *Nanotechnology*. 23, p. 265603, 2012.
3. LIU, Z.; SUN, J.; CHEN, Y.; PRIYDARSHI, M. K.; CHEN, Z.; BACHMATIUK, A.; ZOU, Z.; CHEN, Z.; SONG, X.; GAO, Y.; RUMMELI, M.R.; ZHANG, Y. Direct Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene Glasses Targeting Wide Ranged Applications. *Nano Letters*. 15, p. 5846–5854, 2015.
4. MUNOZ, R.; ALEIXANDRE, C. G. Fast and non-catalytic growth of transparent and conductive graphene-like carbon films on glass at low temperature. *Journal of physics. D. Applied physics*. 47, p. 045305, 2014.
5. PHAM, V.H.; TRAN, C.; SEUNG, H.; EUN, S.; JAE SEONG, K.; JIN SUK, C.; EUI, K. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically converted graphene film by spray-coating. *Carbon*. 48, p.1945-1951, 2010.
6. SHUKLA, A.; KUMAR, J. M.; BALAN, A. Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications* 149 p. 718-721, 2009.
7. HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; QI, X.; HE, Q.; ZHANG, Q.; YAN, Q.; BOEY, F.; ZHANG, H. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 14 p. 1876-1902, 2011.
8. LEE, H.; RAJAGOPALAN, R.; ROBINSON, J.; PANTANO, C. Processing and Characterization of Ultrathin Carbon Coatings on Glass, *Applied Materials and Interfaces*, Vol1 No. 4, 927-933, 2009.
9. SHELBY, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*, 2 ed, London: The Royal Society of Chemistry, 2005.
10. ARAUJO, E.B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, n.3, p. 325-329, setembro, 1997.
11. AKERMAN, M. *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, novembro 2000.
12. VLACK. L. H. V. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo: USP, 1973.
13. PULKER, H. K. *Coatings on Glass* 2 ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 1999.
14. DOREMUS, R. H. *Glass Science* 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1994.
15. PERSSON, R. *Flat Glass Technology*. Boston: Springer, 1969.

16. TRIER, F.; RANKE, U. The Glass Surface and Ways of Its Modification. GLASSMAN EUROPE 2007 CONFERENCE, p. 71–86, 2007.
17. MORDOR INTELLIGENCE. Mercado de vidro plano – Crescimento, Tendências e previsão (2019-2024). Disponível em: <https://mordorintelligence.com:81/industry-reports/global-flat-glass-market-industry>, acessado em 01/09/2019.
18. MESSIAS, F. R. Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO₂ preparados a partir de soluções coloidais, São Carlos, 1998. 78p. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.
19. DOMINGUES, S.H. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
20. VAFAEI, Saeid; WEN, Dongsheng; BORCA-TASCIUC, Theodorian. Nanofluid Surface Wettability Through Asymptotic Contact Angle. *Langmuir*, (ACS), v. 27, n. 6, p. 2211-2218, 2011.
21. LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, v. 157, n. 1-3, pág. 79-91, 2005.
22. SHAW, Duncan J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. São Paulo: Edgard Blücher; Edusp, 1975.
23. DEMARQUETTE, N. R.; GHULAM, Y.; SHIMIZU, R. Evaluation of Surface Energy of Solid Polymers Using Different Models. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p.1831-1845, 2000.
24. NEUMANN, A. W.; DAVID, R.; ZUO, Y. Applied surface thermodynamics. 2 ed. Boca Raton, FL: CRC Press, Surfactant Science Series, v.151, p,768, 2017.
25. KARMANOV, I. Wetting or non-wetting liquid? *Phys. Edu.*, vol.77, p.58-59, 2000.
26. HANSEN, F. K. The Measurement of Surface Energy of Polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces: A short overview of frequently used methods. University of Oslo. *Surface Energy of Polymers*, p.1-12, 2004.
27. WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. Polymer Sci*, n.34, p. 19-30, 1971.
28. SILVA, E.P. Filmes de grafeno para aplicação como óxido condutor transparente. Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014.
29. ROCHA, C. G.; RÜMMELI, M. H.; IBRAHIM, I.; SEVINCLI, H.; BÖRRNERT, F.; KUNSTMANN, J.; BACHMATIUK, A.; PÖTSCHKE, M.; LI, MAKHARZA, W. S. A. M.; ROCHE, S.; BÜCHNER, B.; CUNIBERTI, G. Tailoring the Physical Properties of Graphene.

- In: CHOI, WONBONG; LEE, J. (Ed.). Graphene: synthesis and applications. [s.l: s.n.]. p. 1–26.
30. LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited II. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
31. GAO, W.; ALEMANY, L.; CI, L.; AJAYAN, P. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 403, 5 jul. 2009.
32. HUMMERS, W. S. e OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. v. 208, n. 1937, p. 1937, 1957.
33. DÉKÁNY, I. KRÜGER-GRASSER, R. e WEISS, A. Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid & Polymer Science*, v. 276, n. 7, p. 570-576, 1998.
34. BRODIE, B. C. 1859. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.
35. STAUDENMAIER, L. 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31, 1481-1487.
36. Kovtyukhova, N. I.; Olivier, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. 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.
37. NEGRETI, M. A. P. Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2016.
38. JOHNSON, M. R.; RICKBORN, B. Sodium Borohydride Reduction of Conjugated Aldehydes and Ketones. *Journal of Organic Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 1041–1045, 1970.
39. GAO, X.; JANG, J.; NAGASE, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms and Design. *J. Phys. Chem*, v. 114, p. 832–842, 2010.
40. SRIDHAR, V.; LEE, I.; CHUN, H.; PARK, H. Hydroquinone as a single precursor for concurrent reduction and growth of carbon nanotubes on graphene oxide. *RSC Advances*, v. 5, n. 84, p. 68270– 68275, 2015.
41. ZHOU, X.; ZHANG, J.; WU, H.; YANG, H.; ZHANG, J.; GUO, S. Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 24, p. 11957– 11961, 23 jun. 2011.
42. SERGEY DUBIN, S.; GILJE, S.; WANG, K.; TUNG, V. C.; CHA, K.; HALL, A. S.; FARRAR, J.; VARSHENEVA, R.; YANG, Y.; KANER, R.B. A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS nano*, v. 4, n. 7, p. 3845–3852, 2010.

43. ASHENHURST, J. Reagent Friday: Sodium Borohydride (NaBH₄). Disponível em: <https://www.masterorganicchemistry.com/2011/08/12/reagent-friday-sodium-borohydride-nabh4/>, acessado em 8/7/2019.
44. YANG, Z. Z. ZHENG, Q. B.; QIU, J.; YANG, J. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, v. 30, n. 1, p. 41–47, 2015.
45. SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, v. 204, p. 1–7, 2018.
46. KASHIWAGI, M.; HOSHI, Y. Electron beam processing system and its application. *SEI Technical Review*, n. 75, p. 47–54, 2012.
47. ZHANG, B.; LI, L.; WANG, Z.; XIE, S.; ZHANG, Y.; SHEN, Y. YU, M.; DENG, B.; HUANG, Q.; FAN, C.; LI, J. Radiation induced reduction: An effective and clean route to synthesize functionalized graphene. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 16, p. 7775–7781, 2012.
48. CALIZO, I.; BAO, W.; MIAO, F.; LAU, C. N.; BALANDIN, A. A. Graphene-on-Sapphire and Graphene-on-Glass: Raman Spectroscopy Study. *Appl. Phys. Lett.* 91, p. 201904, 2007
49. CHILDRES, ISAAC, JAUREGUI, LUIS A., PARK, WONJUN, CAO, HELIN AND CHEN, Y. P. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, p. 553–595, 2009.
50. VARSHNEYA, A.K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press: New York, 1994.
51. COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers, R.A., Ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd. P.10881-10882, 2000.
52. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed, John Wiley & Sons, 2005.
53. ECKMANN, A.; FELTEN, A.; VERZHBITSKIY, I.; DAVEY, R.; CASIRAGHI, C. Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *PHYSICAL REVIEW B* 88, 035426, 2013.
54. SANDHYARANI, A.; KOKILA, M.K.; DARSHAN, G.P.; BASAVARAJ, R.B.; DARUKA PRASAD, B.; SHARMA, S.C.; LAKSHMI, T.K.S.; NAGABHUSHANA, H. Versatile core-shell SiO₂@SrTiO₃:Eu³⁺, Li⁺ nanopowders as fluorescent label for the visualization of latent fingerprints and anti-counterfeiting applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 327, p. 1135-1150, 2017.

55. GHULAM, Y.; MUHAMMAD, A.; MUHAMMAD, S.; YUCHAO, D.; YU, Z.; WAHEED, Q. K.; YUMING, T.; AJMAL, K.; MUHAMMAD, N. Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. *Advanced Engineering Materials*, v. 20, n .7, 2017.
56. MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. *ACS Nano*, v.4, p. 4806, 2018.
57. KAMATCHI, R.; VENKATACHALAPATHY, S.; SRINIVAS, B. A. Synthesis, stability, transport properties, and surface wettability of reduced graphene oxide/water nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences*, v.97, p.17-25, 2015.
58. PERROZZI, F.; CROCE, S.; TREOSSI, E.; PALERMO, V.; SANTUCCI, S.; FIORAVANTI, G.; OTTAVIANO, L. Reduction dependent wetting properties of graphene oxide, *Carbon*, v.7, p.473-480, 2014.
59. NINE, M. J.; COLE, M. A.; JOHNSON, L.; TRAN, D. N. H.; LOSIC, D Robust Superhydrophobic Graphene-Based Composite Coatings with Self-Cleaning and Corrosion Barrier Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.7, n.51, p.28482-28493, 2015.
60. WANG, P.; YAO, T.; SUN, B.; FAN, X.; DONG, S.; BAI, W.; SHI, Y. A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated graphene, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.513, p.396-401, 2017.
61. YOUNG, J. S.; YINGYING W.; HAN H.; GOPINADHAN K.; ANDREW T.; SHEN W.; ZEXIANG S.; CHARANJIT S. B.; HYUNSOO Y. Surface-Energy Engineering of Graphene, *Langmuir* v.26, n.6, p.3798-3802, 2010.
62. WANG, S., ZHANG, Y., ABIDI, N., CABRALES, L. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. *Langmuir*, v. 25, n. 18, p. 11078-11081, 2009.