



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós TR-Fe-B

JORGE COSTA SILVA FILHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

Jorge Costa Silva Filho

**Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno
reduzido como agente de moagem na preparação de pós
TR-Fe-B**

Dissertação apresentada como parte dos re-
quisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear em Materiais .

Orientador: Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós TR-Fe-B/ INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo . – São Paulo, 2020-94p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Dissertação de Mestrado – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo , 2020.

1. Óxido de grafeno. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Tratamento térmico. 4. TR-Fe-B. 5. Moagem I. Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi. II. Universidade de São Paulo. III. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IV. Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós TR-Fe-B

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós TR-Fe-B

Dissertação apresentada como parte dos re-
quisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear em Materiais .

São Paulo, 30 de abril de 2020:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Profª. Dra. Sonia Guimarães

Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio

Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

**Prof. Dr. Fernando José Gomes
Landgraf**

Prof. Dr. Renato Antunes Altobelli

Profª. Dra. Juliana Marchi

São Paulo
2020

Em memória do meu Pai: Jorge Costa Silva .

"... Melhor irem se acostumando

Vão ter que se adaptar

Os pretos com o din gastando

Sem se preocupar

E pra contrariar seus planos

Nas grades não vamos ficar

Unidos, se fortificando

Ei, quem vem lá..."

Devastoprod -O Céu É o Limite

part. Rincon, BK', Rael, Emicida, Djonga e Mano Brown

Agradecimentos

A minha mãe, Aparecida, pela dedicação de seus melhores anos, educando, eu e minhas irmãs, Priscila e Ana Paula – sempre amparada por amor, respeito, solidariedade, carinho, atenção, dedicação e compreensão. Obrigado por não medir esforços, de qualquer natureza para que eu pudesse realizar meus sonhos, que desde o início foram sonhados também por você.

Ao meu pai, Jorge, que não vive mais neste mundo, mas vive em meu coração, nos seus ensinamentos, sua alegria, seu amor, sua determinação que sempre me deram força e coragem em minha caminhada.

A minha irmã Priscila por ser essa pessoa maravilhosa que sempre me apoiou em todos os momentos da minha vida, sempre se fez presente, me ajudando de todas as formas. A minha irmã Ana Paula pelo apoio.

Agradecer com muito carinho algumas pessoas que trabalham direta ou indiretamente nesses anos do meu mestrado: doutoranda Mariana Lima e doutorando Luis Marcelo do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH-IPEN). O grupo de Materiais Magnéticos: Dra. Suelanny Silva, Dra. Suzilene Janase, Dra. Nazareth Perdigão, mestrando Marco Meira do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN). A doutoranda Mariana Araújo, o mestrando Andre Silva, os doutorandos Rodrigo Teixeira e Gabriel Lima, o Doutor Edson Pereira Soares, Prof. Dr. Luís Antônio Genova, Prof. Dr. Luis Gallego Martinez todos do (CCTM-IPEN); assim como Doutor Rafael Garcia do Centro do Combustível Nuclear (CCN-IPEN) e Doutorando Ygor Yamamoto da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP/Engenharia Elétrica).

Aos professores da Universidade Federal do ABC - UFABC - Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio e Prof. Dr. Renato Antunes Altobelli, que me acompanham desde a graduação e hoje são companheiros de trabalho. Neste parágrafo abraço a todos vocês que me acompanharam ou acompanham no dia a dia, pois o projeto de se transformar e reinventar é coletivo e não individual. Fazer ciência no Brasil é muito difícil, e cientista negro é ainda bem mais difícil. As barreiras subjetivas e objetivas que o racismo traz em nossa vida, conduzem uma problemática e aumentam alguns obstáculos, tornando-os quase intransponíveis. Contudo, a coletividade das pessoas negras e das pessoas não negras que entendem e fazem ações para combater o racismo, colabora para essa superação.

Agradeço em especial aos amigos e amigas do Cursinho Popular pré-universitário gratuito Carolina de Jesus, os quais colaboram no meu desaprendizado e aprendizado para tornar-me uma pessoa mais consciente e crítica, em especial aos amigos Edson Lopes e Lucas Alves. Ao Movimento Negro Brasileiro, porque sem ele não existiriam oportunidades

para que esse sonho se realizar, pois, sou fruto de políticas afirmativas -cotas raciais- de entrada nos cursos de graduação na UFABC.

A todos e todas professoras do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), os quais contribuem com minha formação acadêmica e profissional. Aos técnicos e terceirizados (limpeza, segurança e zeladoria), pelo apoio, paciência, e comprometimento em todos os momentos que necessitei, seja de uma realização de experimentos ou troca de informações.

Gostaria de agradecer às agências de fomentos: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de (CAPES - nº 3038000776/2017-54), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - nº 465719/2014-7) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - nº 2014/50887-4) relacionadas ao Projeto "Processamento e Aplicações de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia (PATRIA) dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCT). Ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM/PEN), ao Centro de Combustível Nuclear (CCN/IPEN), à Central Multiusuário e o Laboratório de Polímeros Funcionais (UFABC), à Nacional de Grafite e ao IPEN-CNEN/SP pela infraestrutura.

Ao meu amigo e orientador, Hidetoshi Takiishi, pois foi a partir dele à oportunidade de realizar o mestrado. Obrigado, por sempre me incentivar em todos os momentos, incentivar a buscar novas oportunidades, pela sua amizade, disponibilidade, dignidade, compreensão, solidariedade, respeito, cooperação e competência, que muito tenho aprendido nestes anos. A você, minha amizade, profunda admiração e respeito.

A minha família: minha mãe, meu e minhas irmãs, lutamos, resistimos e vencemos, esta vitória é nossa. Como diz a música:

*"...Eles querem que alguém
Que vem de onde nós vem
Seja mais humilde, baixa a cabeça
Nunca revide, finge que
esqueceu a coisa toda
Eu quero é que eles se...
Eles querem que alguém
Que vem de onde nós vem
Seja mais humilde, baixa a cabeça
Nunca revide, finge que
esqueceu a coisa toda
Eu quero é que eles se..."*
(Madume, Emicida)

*“Tem que acreditar!
Desde cedo a mãe da gente fala assim filho!
Por você ser preto, você tem que ser DUAS vezes melhor.
E ai passando alguns anos eu pensei!
Como fazer melhor
se você está a pelo menos 1000 anos atrasado
pela escravidão, pela história, pelo preconceito, pelos trauma, pelas psicoses,
por tudo que aconteceu,
2 vezes melhor como?
Ou melhora, ou você é o melhor ou é o pior
duma vez
Sempre foi assim!
Você vai escolher o que mais tiver perto de você
que tiver perto de sua realidade
você vai ser 2 vezes melhor como?
Quem inventou isso ai?
Quem foi o pilantra que inventou isso ai?
Acorda pra vida rapaz.....*

(A vida é um desafio, Nada como um dia Após o Outro Dia, Racionais Mc's, 2012)

Resumo

SILVA FILHO, J.C. **Síntese, caracterização e aplicação do Óxido de Grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós TR-Fe-B.** 2020. 95p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O presente trabalho aborda o estudo sobre a importância tecnológica dos derivados de grafeno e sua aplicação como agente de moagem para obtenção de pós metálicos, focando na síntese do óxido de grafeno (GO) - método de Hummers modificado - na redução térmica e caracterização do óxido de grafeno reduzido (rGO). Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram a presença de apenas um pico em aproximadamente $2\theta = 10^\circ$, o qual corresponde ao conjunto de planos de GO em (002). Pode observar-se uma diferença entre a amostra GO e as amostras rGOs após o tratamento térmico, onde a intensidade do pico e os ângulos 2θ foram deslocados, uma vez que o ângulo está entre 25 e 30° referindo-se à redução do GO. A razão de intensidade ID/IG nos espectros de RAMAN, para as amostras m_{16} e m_{21} são de 1,45 e 1,87, enquanto para o GO é de 1,36. Isso sugere que novos domínios grafíticos são formados e o número de carbonos sp^2 é aumentado. Na análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), o GO apresentou 16,15% at. de sp^2 , enquanto nas amostras m_{20} e m_{21} , esse valor aumenta para 35,51% e 47,85% at., respectivamente. Área superficial de GO obtida a partir da Teoria de Adsorção Multimolecular (BET) é de $23 \text{ m}^2/\text{g}$ e, controlando as variáveis do tratamento térmico da área superficial dos rGOs obtidas foram de 32 à $612 \text{ m}^2/\text{g}$. Na micrografia do Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) foi mostrado que o rGO - utilizado como agente de moagem - recobriu as partículas dos pós Terra rara-Ferro-Boro (TR-Fe-B). Além disso, o rGO agiu como agente lubrificante, antioxidante, não aglutinante e evitando a soldagem das partículas no pote de moagem. Este recobrimento possibilita o manuseio dos pós TR-Fe-B sem atmosfera controlada (ao ar). A inserção de rGO no processamento de pós TR-Fe-B, gerou o depósito de patente n° : BR 10 2019 016267 8.

Palavras-chave: óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido; tratamento térmico; TR-Fe-B; moagem.

Abstract

SILVA FILHO, J.C. **Synthesis, characterization and application of reduced Graphene Oxide as a milling agent in the preparation of RE-Fe-B powders.** 2020. 95p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) - Nuclear and Energy Research Institute, University of São Paulo, São Paulo, 2020.

The aim of this work is to study on the technical importance of graphene derivated and their application as a milling agent to obtain metallic powders, focusing on the synthesis and characterization of graphene oxide (rGO) -modified Hummers method -, and characterization and thermal reduced graphene oxide (rGO). The X-ray diffraction (XRD) results presented only one peak at $2\theta = 10^\circ$, which are related to the (002) planes of GO. Observed were one difference about GO and rGOs samples from thermal treatment when the peaks intensity 2θ were modified and it's was in between 25 and 30° . Raman spectrum ratio ID/IG to m_{16} e m_{21} samples are at 1,45 e 1,87 while at 1,36 to GO that shows new or plus graphic domains sp^2 were created. XPS analysis to GO presented at 16,15% at. to sp^2 while m_{20} and m_{21} samples that increased to 35.51% and 57.85% at., respectively. BET analysis of the GO obtained $23m^2/g$ superficial area abd thermal treatment variable control to rGOs samples were at 32 to $612 m^2/g$. MET analysis were shows rGO - used in milling - covered the Nd-Fe-B particles powders. Besides that, rGO acted as a lubricant, antioxidant, non-binding agent and avoiding the welding of particles in the milling bowl. The coating enabled to manipulate the material without controlled atmosphere/glove box (inert gases or vacuum).The addition of rGO in the processing of rare earth powders, generated a patent under number BR 10 2019 016267 8.

Keywords: graphene oxide; reduction graphene oxide; thermal treatment; TR-Fe-B; milling.

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Crescimento na quantidade de artigos nas bases de dados <i>Web of Science</i> e <i>Scopus</i> no período entre 2007 e 2020. | 21 |
| Figura 2 – Crescimento na quantidade de artigos nas bases de dados <i>Web of Science</i> e <i>Scopus</i> no período entre 2007 e 2020. | 22 |
| Figura 3 – Crescimento na quantidade de patentes em grafeno. | 23 |
| Figura 4 – Principais segmentos de mercado que comercializam produtos à base de grafeno. | 23 |
| Figura 5 – Estrutura cristalina do grafite. | 26 |
| Figura 6 – Alótropos do carbono baseado no grafeno. | 27 |
| Figura 7 – Modelo de Lerf-klinowski. | 29 |
| Figura 8 – Ilustração dos procedimentos de oxidação e redução para obter rGO. | 31 |
| Figura 9 – Rotação de uma ligação em noventa graus. | 32 |
| Figura 10 – Remoção de um átomo de carbono. | 32 |
| Figura 11 – Modelo de Divacância. | 33 |
| Figura 12 – Síntese do GO: (a) Agitação por 12 horas; (b) inserção de gelo e H_2O_2 ocorrendo mudança na coloração. | 35 |
| Figura 13 – Síntese do GO: (a) Secagem na placa de Petri; (b) Produção dos pós/flocos de GO utilizando almofariz. | 36 |
| Figura 14 – Sistema de tratamento térmico: a) barquinha; b) barquinha + tubo de quartzo; c) forno; d) Forno tubular utilizado para a realização do tratamento térmico. | 37 |
| Figura 15 – Parâmetros de tratamento térmico para redução do GO. | 38 |
| Figura 16 – <i>Flakes</i> da Liga. | 39 |
| Figura 17 – Princípio de funcionamento do processo HD - Absorção de Hidrogênio e decrepitação por hidrogênio. | 39 |
| Figura 18 – Liga metálica após hidretação. | 40 |
| Figura 19 – Termograma de GO. | 43 |
| Figura 20 – Difratograma de raios X do GO. | 44 |
| Figura 21 – Raman obtido da amostra de GO. | 45 |
| Figura 22 – Espectro de FTIR da amostra de GO. | 46 |
| Figura 23 – Espectros de XPS a) C 1s e b) O 1s. | 47 |
| Figura 24 – Micrografia de GO utilizando equipamento MEV/FEG com aumento de 5k. | 48 |
| Figura 25 – Micrografia de GO utilizando equipamento MEV/Tabletop com aumento 6.5k | 48 |
| Figura 26 – Micrografias representativas do GO obtidas por MET | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 27 – Micrografias representativas do GO obtidas por MET | 49 |
| Figura 28 – Volume de controle. | 50 |
| Figura 29 – Sequência de montagem de tentativa de tratamento térmico sem sucesso. Nenhum material obtido. | 51 |
| Figura 30 – Termograma de rGO das amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} | 52 |
| Figura 31 – Gotículas de água no final do tratamento térmico. | 53 |
| Figura 32 – Gotículas de água no final do tratamento da amostra m_{14} | 54 |
| Figura 33 – Termograma do rGO das amostras m_{16} , m_{17} e m_{18} | 55 |
| Figura 34 – Termograma do rGO das amostras m_{19} , m_{20} e m_{21} | 56 |
| Figura 35 – Termograma de rGO das amostras m_{22} , m_{23} e m_{24} | 57 |
| Figura 36 – Termograma de rGO das amostras m_{19} e m_{22} | 58 |
| Figura 37 – Termograma de rGO das amostras m_{20} e m_{23} | 59 |
| Figura 38 – Termograma de rGO das amostras m_{21} e m_{24} | 59 |
| Figura 39 – Padrões de difração de raios-X. | 60 |
| Figura 40 – Termograma da amostra m_{15} | 62 |
| Figura 41 – Termograma da amostra m_{20} | 63 |
| Figura 42 – Termograma da amostra m_{21} | 63 |
| Figura 43 – Difratoograma das amostras de rGOs. | 64 |
| Figura 44 – Espectros de FTIR das amostras de rGOs. | 65 |
| Figura 45 – Espectros de RAMAN do GO e rGOs. | 66 |
| Figura 46 – Gráfico de BET das amostras de GO e rGOs. | 68 |
| Figura 47 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{16} | 69 |
| Figura 48 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{20} | 70 |
| Figura 49 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{21} | 70 |
| Figura 50 – Micrografia da amostra de m_{21} utilizando o equipamento MEV/Tabletop com aumento de 45 k. | 73 |
| Figura 51 – Micrografia da amostra de m_{21} utilizando o equipamento MEV/Tabletop com aumento de 70 k | 73 |
| Figura 52 – MET da aplicação do rGO como protetor de oxidação. | 74 |
| Figura 53 – MET da aplicação do rGO como protetor de oxidação. | 75 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Variação de massa nos tratamentos térmicos das amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} | 53 |
| Tabela 2 – Variação de massa nos tratamentos térmicos das amostras m_{16} , m_{17} e m_{18} | 55 |
| Tabela 3 – Balanço de massa no processo de redução GO para rGO | 58 |
| Tabela 4 – Dados das amostras de GO e rGOs. | 60 |
| Tabela 5 – Resumo das condições de tratamento térmico utilizados na dissertação . | 61 |
| Tabela 6 – Banda D das amostras de GO e rGOs. | 67 |
| Tabela 7 – Banda G das amostras. | 67 |
| Tabela 8 – Banda 2D das amostras de Go e rGOs. | 67 |
| Tabela 9 – Razão ID/IG dos espectros de Raman. | 67 |
| Tabela 10 – Porcentagem Atômica de C 1s das amostras de GO e rGOs. | 71 |
| Tabela 11 – Porcentagem Atômica de O 1s das amostras de GO e rGO. | 71 |
| Tabela 12 – Condições de análise de tamanho médio de grão. | 72 |

Lista de abreviaturas e siglas

BET – Teoria de Adsorção Multimolecular

BN - Nitreto de Boro

B – Boro

C - Carbono

CDTN/CNEM - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNTs - Nanotubos de Carbono

Co - Cobalto

Codemig - Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais

CO_2 Dióxido de carbono

C_P - Capacidades específicas de calor

CVD - Deposição Química a partir de Fase Vapor

Cu - Cobre

C60 - Fullureno

DRX- Difração de raios X

Dy - Disprósio

DV - Divacância

eV – Elétron-Volt

Fe - Ferro

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GO - óxido de grafeno

GR - grafite

HCl - Ácido clorídrico

HD – Decrepitação de Hidrogênio

H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico

H_3PO_4 - Ácido fosfórico

ID - Banda D

IG - Banda G

K - Graus Kelvin

$KMnO_4$ - Permanganato de Potássio

MET- Microscopia eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

MoS_2 - Dissulfeto de Molibdênio

MV - Monovacância

Nm- nanômetro

Nd – neodímio

Pr - Praseodímio

rGO - óxido de grafeno reduzido

sp^2 = carbono com duas ligações

SW - Stone-Wales

TA = temperatura adiabática

T_A - Temperatura adiabática

TGA - Análise Termogravimétrica

TR - Terra rara

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Lista de símbolos

$^{\circ}C$ - Graus Celsius

ΔH - Variação de entalpia

Å = angstrom

π = orbitais pi

θ = ângulo

λ = comprimento de onda

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | Justificativa | 20 |
| 1.2 | Objetivo | 24 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 | Grafite | 25 |
| 2.2 | Grafeno | 27 |
| 2.3 | Óxido de Grafeno (GO) | 28 |
| 2.4 | Métodos de redução do GO | 29 |
| 2.5 | Óxido de Grafeno reduzido (rGO) | 30 |
| 2.6 | Pós magnéticos Tr-Fe-B | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 | Síntese de Óxido de Grafeno | 35 |
| 3.2 | Redução Térmica do Óxido de Grafeno | 36 |
| 3.3 | Decrepitação por Hidrogênio (HD) | 38 |
| 3.4 | Moagem dos pós magnéticos | 40 |
| 4 | TÉCNICAS ANALÍTICAS E ENSAIOS UTILIZADOS | 41 |
| 4.1 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 41 |
| 4.2 | Difração de Raios-X | 41 |
| 4.3 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 41 |
| 4.4 | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) | 41 |
| 4.5 | Espectroscopia RAMAN | 42 |
| 4.6 | Teoria de Adsorção Multimolecular (BET) | 42 |
| 4.7 | Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 42 |
| 4.8 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 42 |
| 4.9 | Fisher - Tamanho médio de partículas | 42 |
| 5 | RESULTADOS | 43 |
| 5.1 | Óxido de grafeno | 43 |
| 5.2 | Desenvolvimento dos parâmetros para o tratamento térmico | 50 |
| 5.3 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 62 |
| 5.4 | Difração de Raios X | 64 |
| 5.5 | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 65 |
| 5.6 | Espectroscopia RAMAN | 66 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.7 | Teoria de Adsorção Multimolecular (BET) | 68 |
| 5.8 | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) | 69 |
| 5.9 | Tamanho médio de partículas - FISHER | 72 |
| 5.10 | Análise de Microscópio Eletrônico de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) | 72 |
| 5.11 | Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 74 |
| 6 | CONCLUSÕES | 76 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 77 |
| | REFERÊNCIAS | 78 |
| | ANEXO A – CBECIMAT 2018 | 89 |
| | ANEXO B – CBECIMAT 2018 | 90 |
| | ANEXO C – EMRS 2019 | 91 |
| | ANEXO D – EUROMAT 2019 | 92 |
| | ANEXO E – SIMPÓSIO DO ABC 2019 | 93 |
| | ANEXO F – DEPÓSITO DE PATENTE 2019 | 94 |

1 Introdução

Os materiais sempre estiveram presentes na história da humanidade, em razão disto, podemos correlacionar diretamente os materiais existentes em suas épocas com o propósito de melhoria da qualidade de vida das pessoas e a interação com o meio, o grau de desenvolvimento e modelo tecnológico destas civilizações, ou seja, é impossível separar desenvolvimento de novos materiais da sociedade (1). Como, por exemplo, podemos citar: materiais naturais, vestimentas, tecidos de alto desempenho, ferramentas e embalagens, entre outros (1, 2).

O rápido avanço do conhecimento vem alterando as formas com que a economia, sociedade, ciência e tecnologia se relacionam, ampliando assim a própria complexidade do processo de inovação (3).

Tais inovações podem envolver novas tecnologias, combinação de tecnologias existentes em novos usos, ou derivações do uso em um novo conhecimento, favorecendo assim um melhor desempenho ou menor custo, por meio do uso de componentes ou materiais que são superiores em seus comportamentos. (4).

Os materiais nanoestruturados com dimensionalidade 2D possuem uma alta razão entre sua área e espessura, produzindo assim propriedades únicas, com grande destaque para os materiais baseados no carbono (5, 6).

Os estudos com grafeno datam do século XIX. em meados de 1840, Schafhaeut propôs um método de intercalação do grafite utilizando ácido sulfúrico. Brodie em 1859, melhorou o processo adicionando agente oxidante para oxidar a superfície do material. Um século depois, Boehm em 1962, descobriu a redução química utilizando hidrazina (7, 8). Em 1970, Blackely criou materiais de carbono monocamada d e multicamadas utilizando substratos metálicos, e Van Bomme em 1975 utilizou o ultra-alto vácuo para sublimar o silício, utilizando carboneto de silício em um processo chamado epitaxial (7, 8). Mas, a partir da descoberta de André Geim e Konstantim Novoselov, em 2004, quando conseguiram isolar separadamente um cristal de grafeno, utilizando o método “*Scotch Tape*” (fita adesiva) e que resultou no Prêmio Nobel de Física em 2010 sobre o grafeno (9), impulsionaram-se as pesquisas sobre o grafeno. Este material revolucionou a ciência, a tecnologia, e com isso ampliou novas e diversas possibilidades em aplicações, pois o grafeno possui características únicas, sendo um material nanoestruturado bidimensional estável (10).

As pesquisas sobre grafeno e os outros materiais 2D expandiram-se intensamente desde então, posteriormente, foram obtidos outros cristais atômicos 2D incluindo Nitrato de Boro (BN), Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2), Diseleneto de Nióbio ($NbSe_2$), os quais

também foram obtidos utilizando a mesma técnica (11).

O grafeno é uma base importante para outros alótropos de carbonos, incluindo 0D fulereno (C₆₀), nanotubos de carbono 1D (CNTs) e grafite 3D (12). A obtenção do GO e rGO possui uma grande relevância, pois estes materiais podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais uma vez que a versatilidade do grafeno possibilita várias aplicações comerciais. É de conhecimento que o grafeno apresenta excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas (12) e um dos métodos para a obtenção do grafeno é pela redução do óxido do grafeno (GO) (13). Este método pode ser realizado por meio de agentes oxidantes, por radiação ionizante ou tratamento térmico. A reação de redução do GO para óxido de grafeno reduzido (rGO) é incompleta, e a partir disto, leva-se a formação do rGO, o qual possui a vantagem de conter grupos com oxigênio, ou seja, epóxi, hidroxilas e carboxilas, os quais conferem ao rGO um caráter hidrofóbico (14), favorecendo, assim a dispersão do rGO em solventes polares, e a possibilidade de funcionalizá-los por meio do uso de diferentes reações químicas (15, 16).

O grafeno apresenta características térmicas (≈ 5000 W/m.K) (17), mobilidade eletrônica (2.105 cm²/V.s) (18), módulo de Young (1 TPa) (19) além de uma alta área superficial (≈ 2620 m²/g) (20). Sua aplicação em células fotovoltaicas é uma das grandes soluções e apostas no mundo para a produção de eletricidade com baixo impacto ambiental, em que o grafeno é incorporado à superfície das placas (21). Uma equipe da Universidade Palacky (República Tcheca) apresentou os primeiros ímãs sem a presença de metais, ou seja, criaram o "carbono metálico" (22). Como resultado deste trabalho, também estão sendo realizados estudos sobre a simulação de geração do magnetismo no grafeno (23) e aplicações em baterias (24). Na área da saúde temos a possível aplicação no tratamento de doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson (25), devido suas propriedades e compatibilidade com outros nanomateriais, as aplicações em fototerapia, biossensores e compósitos com ação bacteriana em relação à purificação do tratamento de água removendo o sal da água do mar (26, 27). Além disso, devido à espessura em escala nanométrica e alta área superficial comparada com a maioria dos outros nanomateriais, o grafeno é utilizado como adsorvente ou catalisador (28).

Na utilização de carbono em materiais magnéticos, é relatado na literatura que a maior quantidade de materiais carbônicos interfere em propriedades finais dos materiais, porque se formam carbetos ou em caso de ímãs de Neodímio-Ferro-Boro (Nd-Fe-B), esses compostos são encontrados nas fases intergranulares da fase rica em Nd e formam complexos que diminuem as propriedades magnéticas (29). Outros autores salientam que para reduzir a reatividade dos pós deve-se controlar à atmosfera com gás inerte (N₂), ou em meio de cicloexano (30, 31).

A maior desvantagem no processamento de ligas de Nd-Fe-B está relacionada com a alta reatividade das terras raras e rápida oxidação dos metais de transição (32). Isso

significa que esses pós devem ser produzidos e manuseados em ambiente com atmosfera controlada, o que aumenta significativamente o custo do processamento desses materiais (32).

Neste trabalho, foi sintetizado óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado. A partir do GO, foi desenvolvido um método térmico para obtenção do rGO, estabelecendo as seguintes condições: i) tempo; ii) temperatura; iii) rampa de aquecimento; iv) quantidade de material. Após a produção do rGO, foi utilizada uma liga comercial com a estequiometria $Al_{0,15}, B_{0,94}, Co_{2,93}, Cu_{0,15}, Dy_{1,05}, Fe_{63,64}, Ga_{0,21}, Nd_{30,21}, Pr_{0,64}$ (J7281FP9288) em massa e realizou-se o processo Decrepitação de Hidrogênio (HD) para obtenção do pós, posteriormente, incorporou o rGO como agente de moagem na liga, e em seguida, estabeleceu-se os tamanhos médios de partículas.

1.1 Justificativa

Os preços das plaquetas de grafeno caíram e estão começando a convergir, o que significa que o problema do alto custo do grafeno não é mais um dos principais obstáculos à sua adoção generalizada para aplicações comerciais (33, 34). De acordo com o relatório "Grafeno: Tecnologias, Aplicações e Mercados" em 2012, o mercado global de grafeno estava projetado para crescer para US\$ 67 milhões em 2015 e US\$ 675,1 em 2020 a uma taxa de crescimento anual médio composta (*CAGR*) de 58,7% dentro de um período de 5 anos, estima-se que em 2010 foi produzido 28 toneladas de grafeno e deveria ter crescido para 573 toneladas em 2017. Contudo, nota-se que o crescimento foi acima do esperado (34), pois o mercado percebeu que os diferentes grafenos proporcionarão distintos resultados finais, os quais dependerão de sua morfologia, composição entre outros (35).

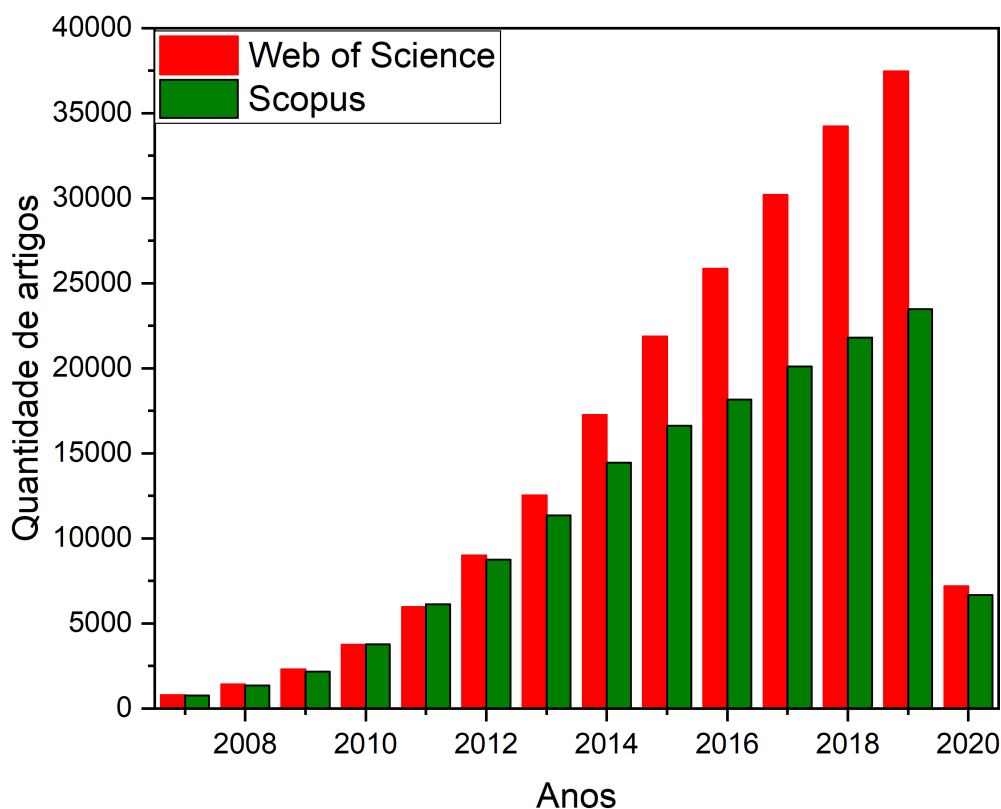
O maior e principal mercado de grafeno é a China, com um tamanho de cerca de 280 milhões *Renminbi* (RMB) (ou US\$ 42 milhões, 1 dólar = 6,6174 yuan) em 2018, um aumento de 70% em relação ao ano anterior. Esse crescimento é um reflexo do mercado chinês e das políticas adotadas, as quais deverão colaborar para o crescimento de pelo menos 50% entre 2019 e 2025 (36).

Após realizar pesquisas nas bases de dados *Web of Science* (Thomson Reuters) e *Scopus* (Elsevier), foi encontrado um número de total de 211.216 artigos (pesquisa realizada em 21/03/2020) sobre grafeno na primeira base de dados e 157.014 artigos (pesquisa realizada em 21/03/2020) na segunda base de dados. Considerando o período entre 2007 e 2020, foram encontrados 209.686 na base de dados *Web of Science* e 155.598 artigos na base de dados *Scopus*, todos relacionados ao grafeno, mostrando assim o interesse tecnológico nas pesquisas e no desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas ao grafeno. Entretanto, é a partir de 2010 que o número de publicações relacionadas ao grafeno aumenta exponencialmente, com um número de publicações em 2019 que variou

entre 23.475 artigos na base de dados *Scopus* e 37.475 na base de dados *Web of Science* na Figura 1.

O grafeno é estudado e comercializado em diversos países, sua cadeia produtiva envolve desde produtoras de grafite como, por exemplo, as empresas Carbon Pgraphite Inc (China) e Focus Graphite (Canadá), às empresas que fabricam equipamentos de deposição química em fase vapor (CVD) tais como a Aixtron (Alemanha) e CVD Equipment (USA), e as empresas produtoras de grafeno XG Sciences (USA) e Graphenic (Suécia), algumas empresas consumidoras destes materiais, como a Samsung, IBM, BASF, Bayer e Sandisk (34).

Figura 1 – Crescimento na quantidade de artigos nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus* no período entre 2007 e 2020.



Fonte: autor da dissertação.

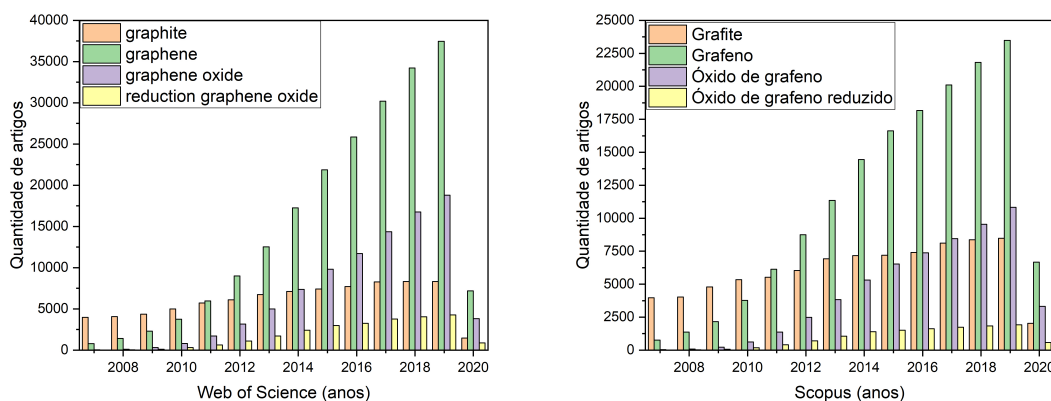
No Brasil ainda não se encontra uma cadeia produtiva, pois utilizam-se pequenas quantidades de grafeno, o maior número de pesquisas sobre grafeno se encontram nos Institutos e nas Universidades (37, 38). Entretanto, o Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de grafite e responde pela terceira maior produção do mineral, sendo que Minas

Gerais lidera a produção brasileira, contribuindo com 70% do grafite, com o qual o grafeno será produzido a partir da grafita natural (39).

O Brasil possui uma nova planta piloto para produção de grafeno em Minas Gerais, que foi encomendada e financiada pela Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (Codemig) e será desenvolvida em parceria com o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN), por meio do Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN), com a participação da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) (39, 40).

A partir do grafite (GR) consegue-se, por meio do uso de diferentes métodos de síntese, obter determinados materiais como: o grafeno (G), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), os quais possuem características físicas, e químicas diferentes, ou seja, suas propriedades serão diferentes e suas aplicações também. Dentro dessa variedade de materiais, observa-se o interesse crescente nas duas últimas classes de materiais das quais o GR é o precursor, chamados de GO e rGO, a Figura 2, Figura 3 e Figura 4, mostram o crescimento de artigos e patentes em grafeno, além dos principais segmentos do mercado.

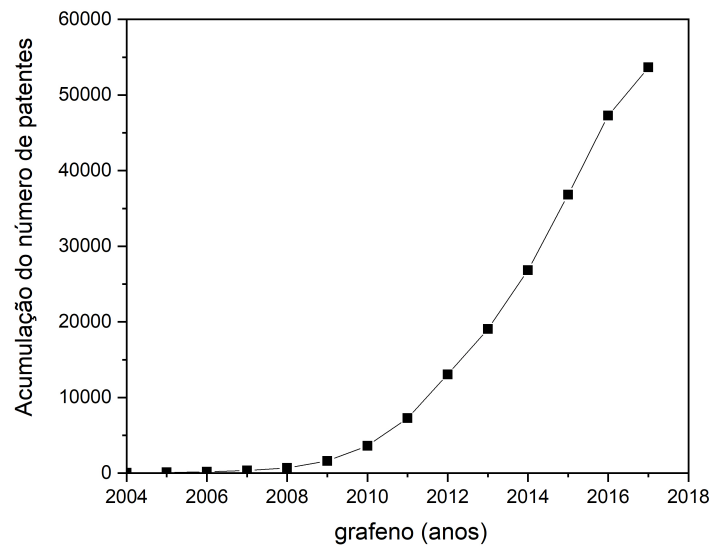
Figura 2 – Crescimento na quantidade de artigos nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus* no período entre 2007 e 2020.



Fonte: autor da dissertação.

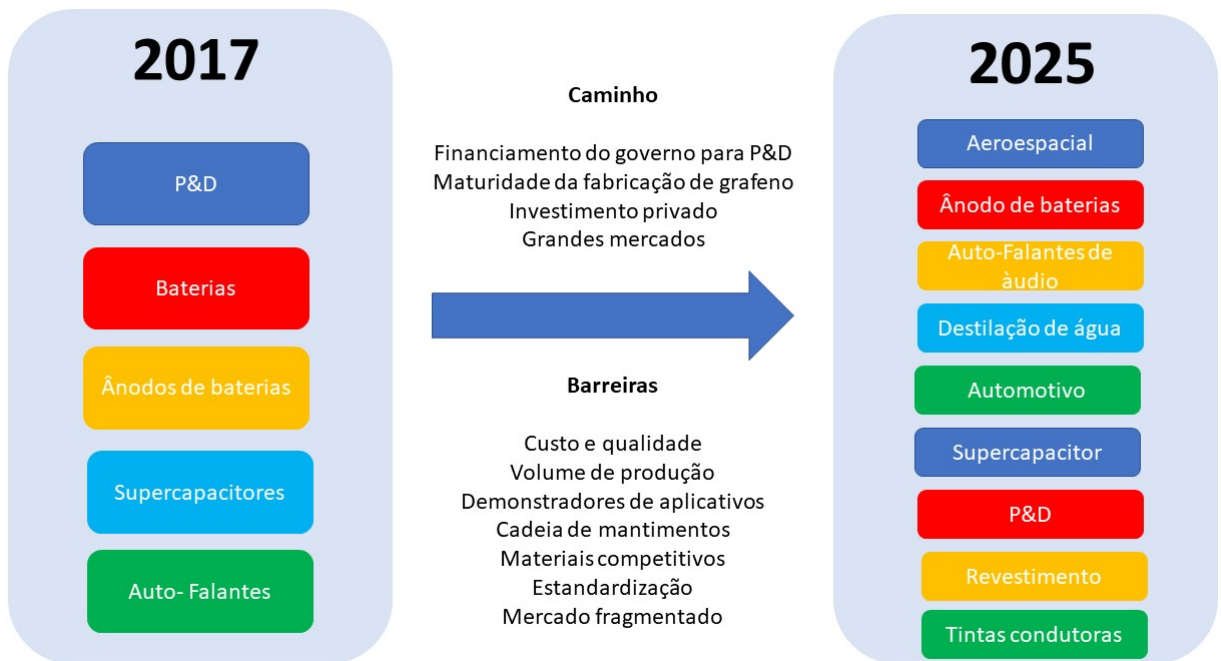
A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), finalizou a negociação em 2019 com a empresa 2DM de Singapura que produz e desenvolve tecnologias com grafeno, pois existe uma potencial sinergia de aplicações” com o nióbio para a produção de uma nova geração de baterias elétrica (41).

Figura 3 – Crescimento na quantidade de patentes em grafeno.



Fonte: YANG, X. et al., 2018.

Figura 4 – Principais segmentos de mercado que comercializam produtos à base de grafeno.



Fonte: CORREIA, T., 2018.

Em 2011, O Ministério de Minas e Energia, considerou que as Terras Raras (TR), são "minerais estratégicos" pelo Plano Nacional (42). Pois, foi confirmado o efetivo potencial

brasileiro destes materiais e a perspectiva de utilização em tecnologias consideradas limpas, como, por exemplo, turbinas eólicas e veículos híbridos, além de segmentos estratégicos na comunicação e no petróleo, as quais são limitadas pelas disponibilidades de TR (42). Outras aplicações desses materiais perpassam pelos processos avançados de filtragem de água, ímãs permanentes utilizados em diversos equipamentos. Na medicina são empregados como sensores de oxigênio, agentes de contraste e constituem componentes das imagens por ressonância magnética e tomografias, e na indústria bélica para a produção de armamentos, sendo, por isso, de interesse estratégico para muitas nações (43, 44).

Ainda que o Brasil possua, ao lado do Vietnã, a segunda maior reserva de terras raras no mundo, a maioria das terras raras é extraídas pela China, maior exportadora do mundo desses elementos (42). A produção brasileira de TR no ano de 2018 foi de 1.000 toneladas métricas, ou seja, somente o sétimo país em produção desses materiais (45).

1.2 Objetivo

Objetivo geral desta dissertação é sintetizar e caracterizar o Óxido de Grafeno reduzido. Os objetivos específicos são (i) o estudo dos parâmetros utilizados para a obtenção da redução térmica do óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido, (ii) caracterização do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e, (iii) aplicação do óxido de grafeno reduzido como agente de moagem na preparação de pós metálicos Tr-Fe-B.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão introduzidos os conceitos e as bases teóricas utilizados para a execução deste trabalho.

A revisão bibliográfica foi realizada por meio do uso de diferentes bases de dados, disponíveis no Portal de Periódicos da CAPES, nas bases de dados, *Scielo*, *SCOPUS* (Elsevier), *Web of Science* (Thomson Reuters) e *IeeeXplore* (IEEE), em bases de dados virtuais de bibliotecas de universidades brasileiras, onde foram pesquisadas dissertações de mestrado e teses. Também foram pesquisadas bases de dados de patentes disponíveis no portal de Periódicos CAPES. As palavras-chave pesquisadas foram: óxido de grafeno (*graphene oxide*), redução do óxido de grafeno (*reduction graphene oxide*), tratamento térmico (*thermal treatment*), Terra rara-Ferro-Boro(Tr-Fe-B) (*Rare Earth-Iron-Boron (Tr-Fe-B)*), moagem (*milling*).

2.1 Grafite

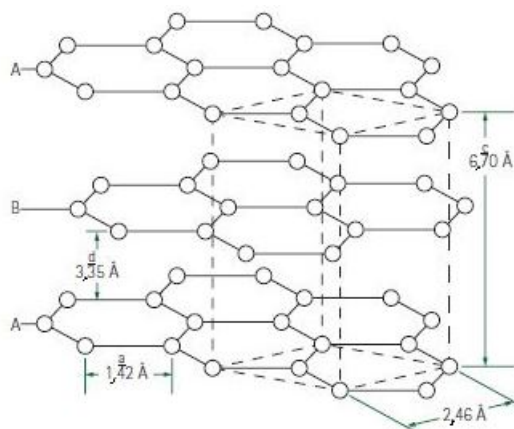
A grafite é um alotrópico do carbono e pode ser classificado como natural ou sintético, apresentando a mesma estrutura cristalina, porém com tamanho de cristalitos variados e diferentes propriedades físicas e químicas devido às impurezas presentes (46, 47).

A grafite natural é um mineral composto de carbono grafitico e o que consideravelmente o diferencia dos grafites comerciais, que possuem outros minerais, é sua cristalinidade. Os diferentes grafite são: (i) grafite encontrada como pequenas partículas em leitos de rochas mesomórficas, como depósitos de carvão, ardósia ou xisto, contendo o teor de carbono entre 25 e 85%, dependendo das condições geológicas; (ii) a grafite em flocos, o qual é encontrado em rochas metamórficas uniformemente distribuídas através do corpo do minério ou em bolsas concentradas em forma de lente, o qual contém concentrações de carbono entre 5% e 40%; (iii) grafite com alta cristalinidade, o qual é encontrado em depósitos de petróleo bruto que, através dos defeitos do tempo, temperatura e pressão se convertem em grafite (48).

Por outro lado, temos a grafite sintética que consiste principalmente em carbono grafitico que é obtido por meio do uso de processos de grafitização, tratamento térmico de carbono não grafitico ou por CVD (*chemical vapour deposition*) a partir de hidrocarbonetos a temperaturas acima de 2.100K, que tende a gerar um material com maior pureza, embora com menor grau de cristalinidade quando comparado com a grafite natural, em geral, possui menor densidade, maior porosidade, maior resistência elétrica (48, 49), e devido a sua maior porosidade torna-o impróprio para aplicações refratárias (49).

A estrutura do grafite na Figura 5, consiste em uma sucessão de camadas paralelas de anéis benzênicos condensados ao plano basal de átomos de carbono em arranjos hexagonais ligados, com cada átomo de carbono ligado a três átomos de carbonos vizinhos num ângulo de 120° . A distância C-C no anel benzênico é de $1,415 \text{ \AA}$ e a largura de cada anel benzênico é de $2,456 \text{ \AA}$ (50).

Figura 5 – Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: adaptado de (50).

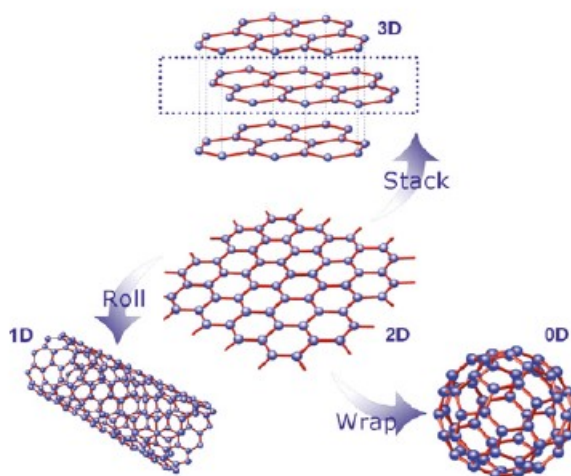
A pequena distância entre átomos vizinhos na mesma camada é uma consequência da forte ligação de caráter covalente existente entre eles. Por outro lado, a interação entre átomos de camadas paralelas é fraca em virtude da atuação predominante de forças secundárias de van der Waals (50). Na estrutura da grafite (hibridização sp^2), apenas três dos quatro elétrons de valência do carbono formam ligações covalentes regulares (ligações σ) com átomos de carbono adjacentes (49, 50). Consequentemente, as forças fracas entre planos de camadas - $3,35 \text{ \AA}$ - explicam (a) a tendência dos materiais grafíticos a fraturar ao longo dos planos, (b) a formação de compostos e (c) a lubrificação, a compressão e muitas outras propriedades do grafite (50). A grafite é um excelente condutor de calor e de eletricidade, exibe resistência ao ataque químico, ao choque térmico e uma baixa molhabilidade por vidros e metais fundidos a altas temperaturas (49). Além disso, é compressível, maleável e altamente refratário em atmosfera inerte, com uma temperatura de fusão em torno de 3.650°C . Estas características tornam o grafite um material com grande potencial para aplicações refratárias, contudo, a alta estabilidade térmica do grafite dificulta a mobilidade dos átomos de sua estrutura cristalina, não sendo possível sua sinterização sob condições normais de processamento, por outro lado, pode ser facilmente oxidado em temperaturas acima de 400°C , por este motivo é necessário utilizar outros refratários para melhorar a resistência à oxidação (51).

2.2 Grafeno

As rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* (de baixo para cima), os quais estão relacionados com a síntese do material; e os processos *top-down* (de cima para baixo) estão relacionados com fragmentação do grafite até alcançar a escala desejada na (52). Dentre os vários métodos de produção de grafeno em larga escala foram estudados os seguintes métodos: métodos utilizados na produção de nanotubos de carbono, métodos de redução do óxido de grafeno, métodos de esfoliação direta de grafite num solvente (53). Outros processos incluem oxidação química, nos quais são empregados os seguintes métodos: Brodie (54), Staudenmaier (55), Hofmann (56, 57) e Hummers e Offeman (58).

O que diferencia as folhas de grafeno em relação a todos os outros materiais descobertos até o momento é que ela tanto podem ser consideradas semicondutoras como condutoras (59), dependendo de seu estado de oxidação. Figura 6, o grafeno é uma forma alotrópica do carbono, formando uma rede, onde os planos do grafeno, os elétrons se movimentam em altas velocidades e podem apresentar o fenômeno de transporte balístico, ou seja, a velocidade eletrônica é independente da energia, pois os elétrons se movem como se fossem ondas de luz e também se comportam como se fossem partículas com massa quase nula. Esta propriedade de transporte dos elétrons foi comprovada de acordo com o Efeito Hall Quântico (60).

Figura 6 – Alótropos do carbono baseado no grafeno.



Fonte: adaptado de (61).

O grafeno é “o primeiro” material cristalino verdadeiramente bidimensional e é representativo de toda uma classe de materiais 2D que inclui, por exemplo, monocamadas de BN e de MoS_2 , ambos produzidos após 2004 (62).

No grafeno, os átomos de carbonos apresentam hibridização do tipo sp^2 , estando

ligados a três átomos de carbonos adjacentes, com os orbitais π em cada átomo de carbono parcialmente preenchido abaixo e acima do plano (63, 64). O grafeno é a estrutura base de importantes alótropos de carbono, o fulereno (C60) 0D, nanotubos de carbono 1D (CNTs) e grafite 3D nos quais são observados na Figura 6.

As propriedades do grafeno dependem muito de como a síntese é realizada, tais quais: a quantidade de defeitos presentes em sua rede cristalina e o número de camadas eletrônicas. Suas aplicações incluem: tintas, transistores, filmes transparentes condutores; portanto, suas aplicações dependem do método de obtenção e, conseqüentemente, sua cristalinidade na rede (65).

O grafeno possui excelentes propriedades quando a concentração de defeitos é coerente. Porém, em nanotecnologia a introdução de defeitos estruturais ou impurezas permitem, como nos semicondutores convencionais, alcançar a funcionalidade desejada (66).

2.3 Óxido de Grafeno (GO)

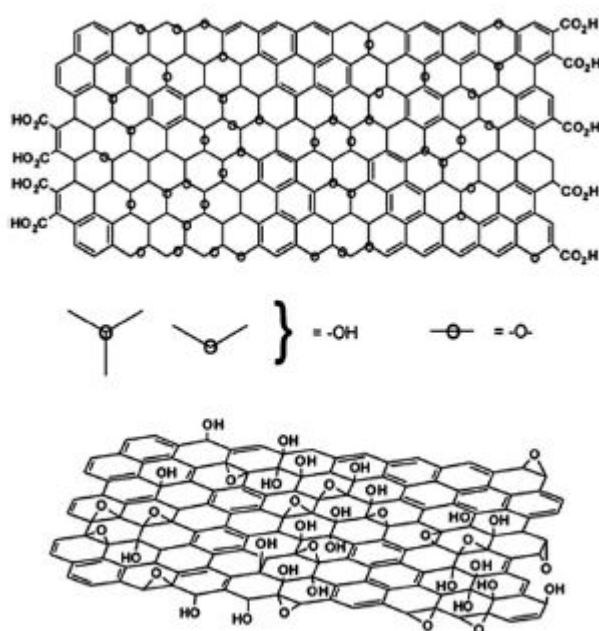
A esfoliação química (um processo de fabricação tipo *top-down*) do grafite tem sido considerada uma estratégia capaz de produzir óxido de grafeno. Inicialmente é promovida a oxidação do grafite, isto é, ocorre a introdução de grupos funcionais, tais como os grupamentos hidroxila e epóxi que diminuem as interações entre as camadas, resultando em um aumento do espaçamento entre elas. O maior espaço entre as camadas facilita a esfoliação em simples laminas de óxido de grafite (GO) (67). Dependendo do grau de oxidação, o GO pode apresentar propriedades elétricas desde isolantes até excelentes condutores, por isso, as propriedades eletrônicas e óticas podem ser controladas adicionando-se ou removendo-se oxigênio de sua estrutura (68).

O método mais utilizado para a síntese é a oxidação química do grafite, a vantagem deste método é a formação de uma grande quantidade de óxido de grafeno na forma de pó, que pode ser disperso em sistemas polares e solventes não polares, funcionalizando a superfície do grafeno (69). A variação da composição é dependente do método e condições utilizadas no processo de síntese, pois utilizam-se ácidos concentrados como, por exemplo: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, além de agentes altamente oxidantes tais como: potássio, permanganato e perclorato de potássio. Posteriormente, é necessário utilizar o recurso de micro-ondas para produzir o óxido de grafite (70). Este óxido, já com as folhas de grafeno separadas umas das outras, é lavado com água deionizada e submetido a um processo de esfoliação (separação das folhas) utilizando-se uma fonte de energia, que pode ser proveniente de um sistema de ultrassom ou a expansão térmica. Neste processo é realizado a alteração estrutural devido à mudança da hibridização dos átomos de carbono, sp^2 para sp^3 , acompanhada por uma perda da conjugação eletrônica (71). Formando assim

o óxido de grafeno que pode ser reduzido por meio do uso de um agente redutor, tal como a hidrazina, que é utilizada para a obtenção do grafeno ou do óxido de grafeno reduzido (72).

O modelo estrutural de Lerf-Klinowski mostra que cada lamela de óxido de grafeno apresenta duas partes distintas distribuídas aleatoriamente com regiões aromáticas planas com anéis benzênicos não oxidados e regiões com caráter estrutural “encarquilado”, constituídos por anéis de seis membros alicíclicos suportando grupos C=C, C-OH e O-C-O nos planos basais e COOH em posições terminais (73, 74) como é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Modelo de Lerf-klinowski.



Fonte: adaptado de (74).

O óxido de grafite/grafeno, apresenta resistividade elétrica muito alta, onde se espera uma barreira de energia entre as bandas de valência e de condução. Portanto, as propriedades isolantes do GO podem ser devido à desordem e ao ordenamento observado em zonas semelhantes ao grafeno, e que estão separadas por regiões altamente desordenadas, as quais devem existir na estrutura GO. A existência de elétrons condutores nestas zonas, indica alterações na estrutura do grafeno em níveis de energia. Entretanto, a densidade dos centros localizados e, conseqüentemente as propriedades do grafeno podem variar de amostra para amostra, dependendo das propriedades do grafite e do processo de oxidação (75).

2.4 Métodos de redução do GO

Na redução química do GO, um dos agentes redutores que podem ser utilizados é a hidrazina. No entanto, o uso da hidrazina tem sido evitado devido à sua alta toxicidade

(76). Portanto, diferentes agentes redutores e métodos de redução têm sido utilizados como alternativa, entre os quais pode-se destacar borohidreto de sódio ($NaBH_4$) (77), ácido ascórbico (78, 79), método hidrotermal (80), e métodos eletroquímicos (81), entre outros. Porém, os subprodutos deste processo e as etapas de purificação do material obtido, as quais são necessárias, afetam o custo final do processo. A redução do GO por meio do uso de radiação ionizante inclui a radiação gama (82) e o uso de um feixe de elétrons (83) os quais não necessitam do uso de reagentes químicos tóxicos e nem geram resíduos tóxicos. No entanto, a desvantagem desse método é a necessidade de possuir instalações apropriadas devido ao uso de radiação ionizante. Outro método que vem sendo utilizado é a redução térmica do óxido de grafeno, os estudos realizados exploram o efeito da redução do GO por meio do uso de diferentes gases, como, por exemplo o argônio (84), hidrogênio (85) e o nitrogênio (86) todos em diferentes condições de temperatura, ou sob condição de ultra-alto vácuo (87). Entre todos os métodos desenvolvidos, a redução térmica do GO pode ser uma das rotas mais promissoras para se obter óxido de grafeno reduzido e o grafeno em grandes quantidades (88). Os trabalhos encontrados na literatura não demonstraram o controle do processo de redução do óxido de grafeno em baixas temperaturas no intervalo entre 100 e 300°C, taxa de aquecimento, pressão parcial do gás e o tempo necessário para produção do material de interesse, o rGO. Portanto, o estudo sobre os métodos de redução térmica é extremamente importante, pois consiste em uma rota de controle que ainda não é encontrada hoje na literatura.

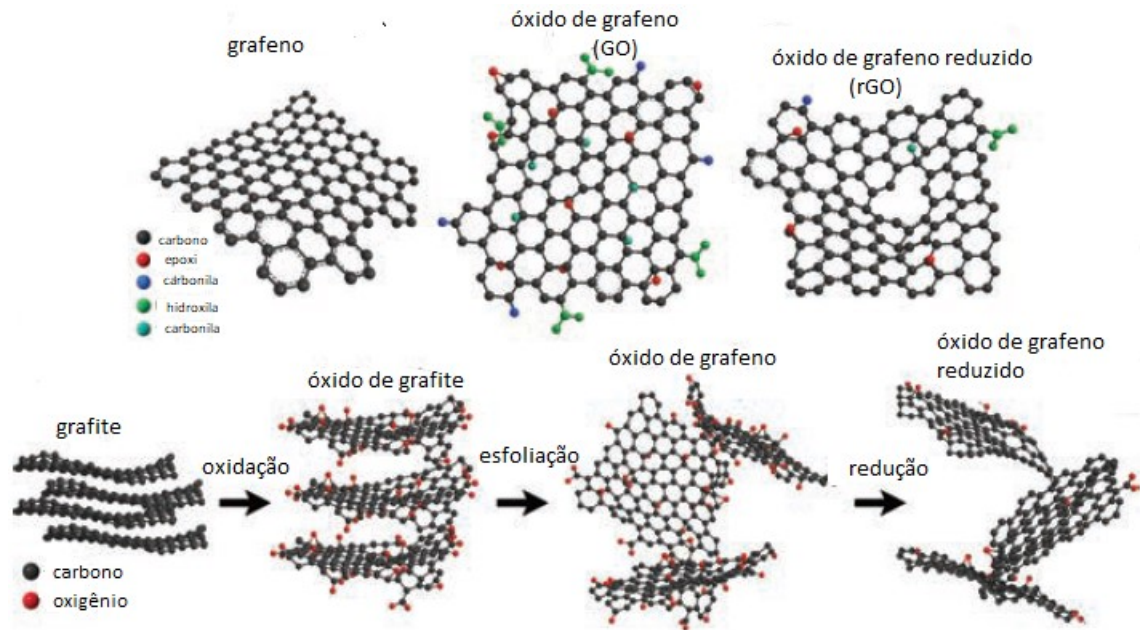
2.5 Óxido de Grafeno reduzido (rGO)

Um dos grandes desafios em trabalhar com óxido de grafeno reduzido é a obtenção de rotas de preparação que sejam viáveis economicamente e que apresentem um alto rendimento de pureza e qualidade estrutural. Os seguintes processos atualmente utilizados são: térmico, químico, eletroquímico ou fotoquímico (89).

O rGO reduzido foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado com seu sistema p conjugado, em que os elétrons estão confinados em duas dimensões, o que confere propriedades únicas a este material tais como: condutividade elétrica, resistência mecânica, leveza entre outras peculiaridades que diversificam a sua aplicação (90).

Na Figura 8, é mostrado que o óxido de grafeno reduzido (rGO) é diferente do GO, pois por meio do método escolhido, átomos de oxigênio podem ser removidos. Entretanto, deve ser considerado que o rGO inevitavelmente apresenta defeitos na rede cristalina que podem afetar negativamente as propriedades elétricas. Assim, pesquisas vêm sendo realizadas visando o aprimoramento das metodologias para obtenção de rGO e, portanto, remover o átomo de oxigênio e restaurar a rede condutiva (91).

Figura 8 – Ilustração dos procedimentos de oxidação e redução para obter rGO.



Fonte: adaptado de (92).

As funções orgânicas presentes no GO são: epóxi (-O-), hidroxila (-OH), carbonila (-C=O), e Carboxila (-COOH), estando estes grupos localizados no plano basal do GO. Os principais grupos são: a Carbonila e Carboxila, distribuídos nas extremidades da folha de GO (93, 94).

A redução térmica do óxido de grafeno ou óxido de grafite (GO) é um procedimento importante para a fabricação de muitos materiais e dispositivos à base de grafeno. Porém, ocorre a decomposição explosiva quando pequenas amostras são aquecidas lentamente em ambientes de gás inerte, estas micro explosões podem ocorrer para amostras tão pequenas quanto alguns miligramas e são suficientemente enérgicas para causar danos no equipamento de laboratório. A redução térmica dentro desse processo de decomposição, pode ser calculada à temperatura adiabática, a partir da Equação 2.1 (95).

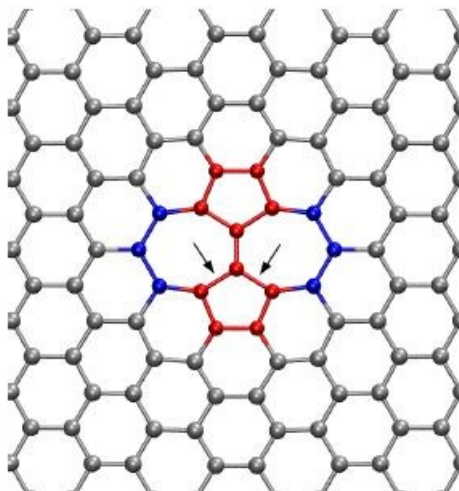
$$\Delta H \int_{T_0}^{T_A} C_P dT \quad (2.1)$$

onde T_A é temperatura adiabática, para à temperatura de inicial T_0 , ΔH variação de entalpia relacionada a decomposição (obtida experimentalmente), C_P é a somatória das capacidades e pressão constante do grafite puro (95). A partir dessas reações explosivas é possível estudar os defeitos estruturais do grafeno, tais como: Stone-Wales (SW), Monovacância (MV) e divacância (94).

O defeito Stone-Wales é uma distorção na rede, em que um par de átomos de carbono tem sua ligação química rotacionada em noventa graus observados na Figura 9,

ou seja, quatro hexágonos em dois heptágonos e dois pentágonos (94), onde essas ligações realizadas pelos átomos que compõem o defeito não são fracas e nem estão quebradas.

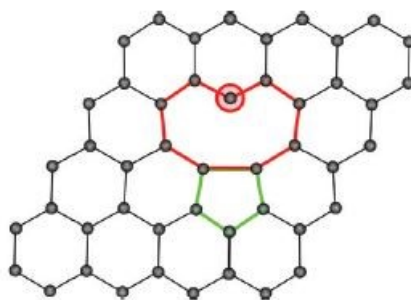
Figura 9 – Rotação de uma ligação em noventa graus.



Fonte: adaptado de(94).

Defeitos do tipo monovacâncias na Figura 10 ocorrem quando há a remoção de apenas um átomo de carbono da rede, sendo que essas categorias de defeitos são mais fáceis de reconstruírem-se quando dois átomos do defeito tentam fechar um pentágono (96).

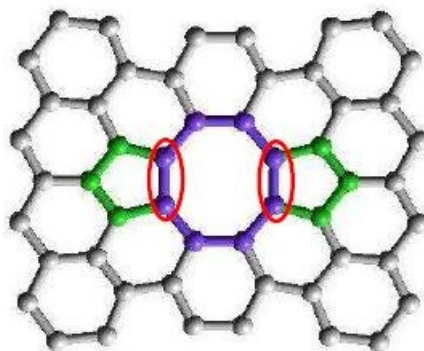
Figura 10 – Remoção de um átomo de carbono.



Fonte: adaptado de(96).

A divacância 585 (DV-585) na Figura 11 é um defeito que pode ser gerado através da coalescência de duas vacâncias ou pela remoção de dois átomos de carbono na estrutura do grafeno, levando ao aparecimento de um octógono e dois pentágonos (97).

Figura 11 – Modelo de Divacância.



Fonte: adaptado de(97).

Na engenharia de dispositivos é importante distinguir quais as categorias de defeitos podem surgir no grafeno. Experimentalmente, os defeitos que podem ser caracterizados por meio do uso da técnica chamada de espectroscopia RAMAN, amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina, as quais podem ser correlacionadas com propriedades ópticas, elétricas, térmicas ou mecânicas (97, 98). No caso de trabalhos computacionais o que tem sido utilizado é a Dinâmica Molecular (97).

As discussões referentes aos projetos os que investigam os defeitos na estrutura dos materiais de grafeno, de modo geral, mostram que existem dois diferentes defeitos, os defeitos intrínsecos e os extrínsecos (98). Os defeitos produzidos por meio do uso de métodos artificiais, como irradiação de íons, tratamentos químicos e térmicos, produzem mudanças favoráveis ou não na estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, pois estas ligações "faltantes" tornam-se os defeitos, ou seja, centros de atração para átomos de metais, nos quais seu uso pode ocorrer na nanoeletrônica, engenharia de estrutura eletrônica e magnética do grafeno obtida por meio da produção controlada de defeitos (99).

O comportamento de defeitos intrínsecos de caráter zero ou unidimensional em grafeno, como vagas ou defeitos de linha, é regido pela reconstrução da rede gráfica em torno dos defeitos, o que pode representar uma propriedade única entre todos os materiais conhecidos (75). A alta estabilidade da divacância em suas diferentes configurações é de particular importância. Por outro lado, é nítido que defeitos extrínsecos, como átomos de substituição em diferentes posições têm uma forte influência na interação eletrônica, portanto, com a distribuição da carga e a estrutura da banda do grafeno (100). Contudo, são cada vez maior os números de trabalhos encontrados na literatura sobre os defeitos no GO, os quais podem resultar na tendência para o aparecimento de magnetismo em estruturas com um número ímpar de vacâncias, devido ao surgimento de ligações não satisfeitas (101)). O processo de dopagem com boro, nitrogênio ou metais é um desafio importante para um projeto de dispositivos baseados na área de nanoeletrônica (102).

2.6 Pós magnéticos Tr-Fe-B

Existe uma crescente demanda no uso das terras raras em ímãs permanentes, particularmente no setor automotivo (7 quiloton métrico (kt) em 2015), energia eólica (8,5 kt), bicicletas elétricas (6 kt) e ar-condicionado (4 kt), além do seu uso padrão em um número infinito de motores elétricos, geradores, máquinas industriais e eletrodomésticos (103, 104). Além destas questões ambientais, Neodímio (Nd) e Disprósio (Dy) são considerados elementos críticos com base no risco de oferta ou escassez, versus importância para a energia limpa, exigindo alternativas adequadas para substituir o Dy e a redução global do teor de Nd em ímãs permanentes de alto desempenho baseados na fase magnética $Nd_2Fe_{14}B$, também utilizados no processo de refinamento de petróleo (105, 106). Por isso, o uso de Nd-Fe-B possui consideráveis riscos econômicos causados pelo monopólio do mercado. A China não é apenas o maior produtor de terras raras no mundo, minerando quase 90% da produção total mundial, mas também detém cerca de 80% da produção de ímãs de terras raras o que levou o aumento de preços e risco de oferta após a crise financeira global de 2011 (107).

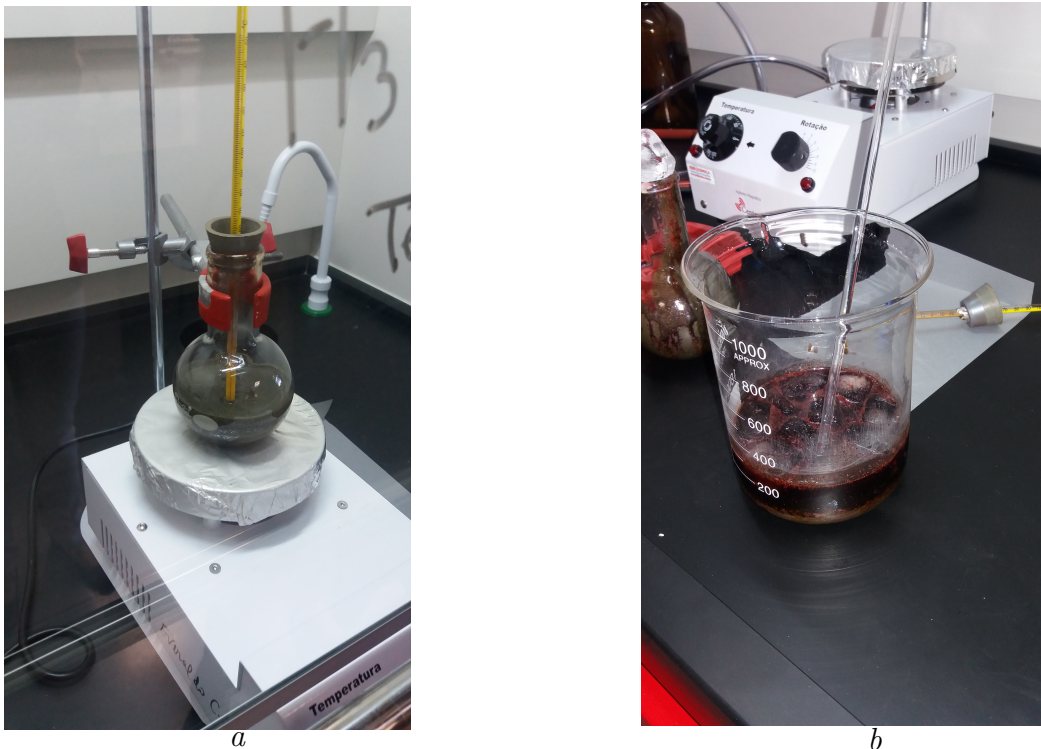
O método mais utilizado para se produzir ímãs permanentes é o da metalurgia do pó, processo este que necessita de uma atmosfera protetiva. O processo de decrepitação por hidrogênio (HD) na produção de pós das ligas magnéticas tem extrema relevância na produção de ímãs, pois além de eliminar a etapa de britagem dos lingotes, ainda possibilita uma diminuição no tempo de moagem (108, 109).

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese de Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do pó de grafite (*Nacional de Grafite* com 99,99% de pureza), utilizando o método Hummers modificado. Foram adicionados em um béquer 1 grama de grafite, 6 gramas de $KMnO_4$, 120 ml de H_2SO_4 , 13 ml de H_3PO_4 . A mistura ficou sobre agitação por um período de 12 horas à $50^\circ C$, como observado na Figura 12 (a). Posteriormente, ocorreu a inserção de 150 ml em volume de gelo e 1 ml de H_2O_2 , como é mostrado na Figura 12 (b). Em seguida, iniciou-se a lavagem do óxido de grafite em 3 etapas com: i) HCl (30%); ii) etanol; iii) éter etílico; todas as lavagens a 200 rpm, por 30 minutos.

Figura 12 – Síntese do GO: (a) Agitação por 12 horas; (b) inserção de gelo e H_2O_2 ocorrendo mudança na coloração.



Fonte: autor da dissertação.

Na sequência, como é observado na Figura 13, a amostra de GO foi colocada para secagem em placa de Petri à temperatura ambiente. Logo depois, utilizou-se o almofariz

para produzir os pós/flocos de GO. Em seguida, o material obtido foi armazenado em uma porta amostra.

Figura 13 – Síntese do GO: (a) Secagem na placa de Petri; (b) Produção dos pós/flocos de GO utilizando almofariz.

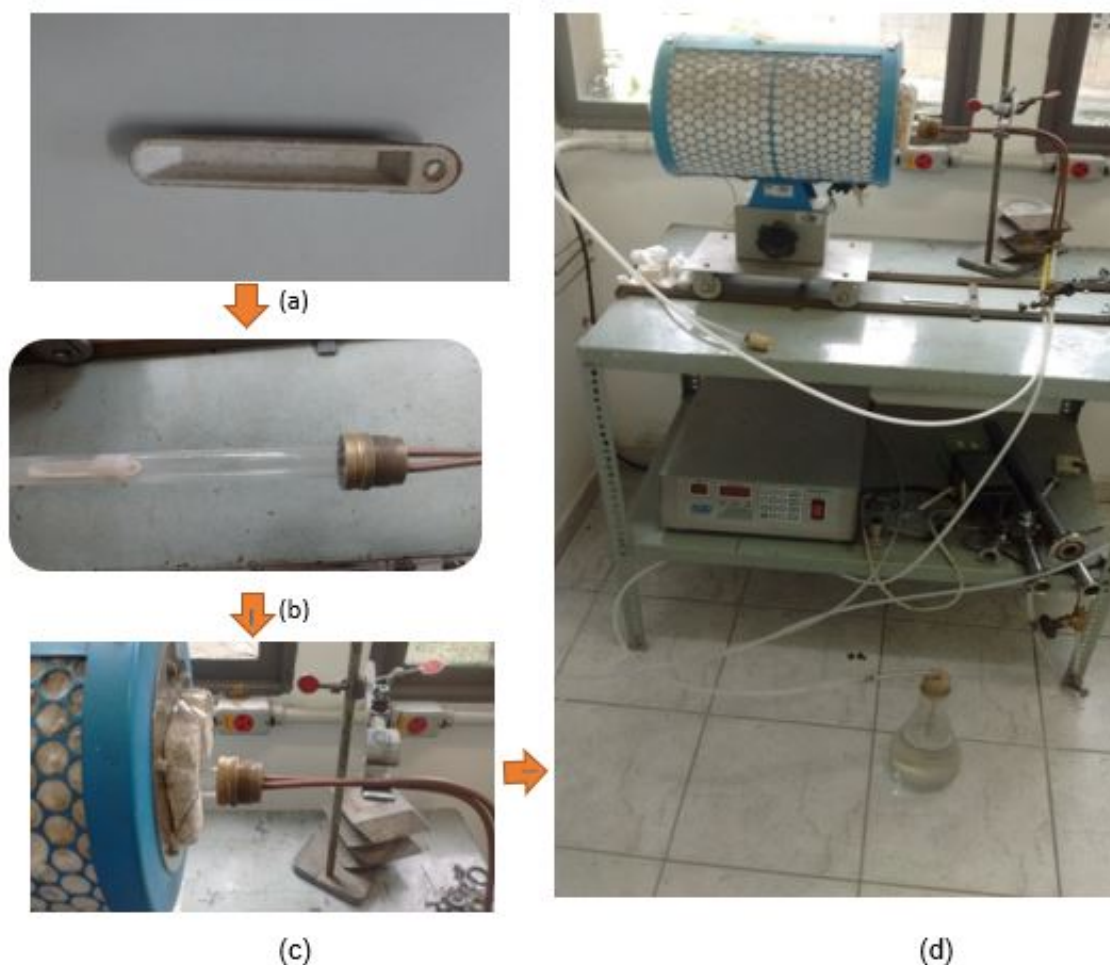


Fonte: autor da dissertação.

3.2 Redução Térmica do Óxido de Grafeno

Para realizar a redução do GO para rGO, foram separadas amostras de 50 mg, e posteriormente, tratadas termicamente. A sequência para este tratamento se encontra na Figura 14: i) após a pesagem, as amostras foram adicionadas em um recipiente de alumina (Figura 14 a); ii) colocadas em um tubo de quartzo (Figura 14 b); iii) posteriormente, colocadas em um forno (Figura 14 c). Este possui um controlador de aquecimento, velocidade, tempo e vazão do gás inerte (nitrogênio) a uma pressão de 10 kPa (Figura 14 d). A escolha dessas rotas de processamento foi baseada em testes realizados (5.2 - Desenvolvimento dos parâmetros para o tratamento térmico) em nosso laboratório, com o objetivo de aumentar a massa de rGO obtida no final do processo de redução térmica, eliminando micro explosões e evitando a expansão da área da superfície do rGO.

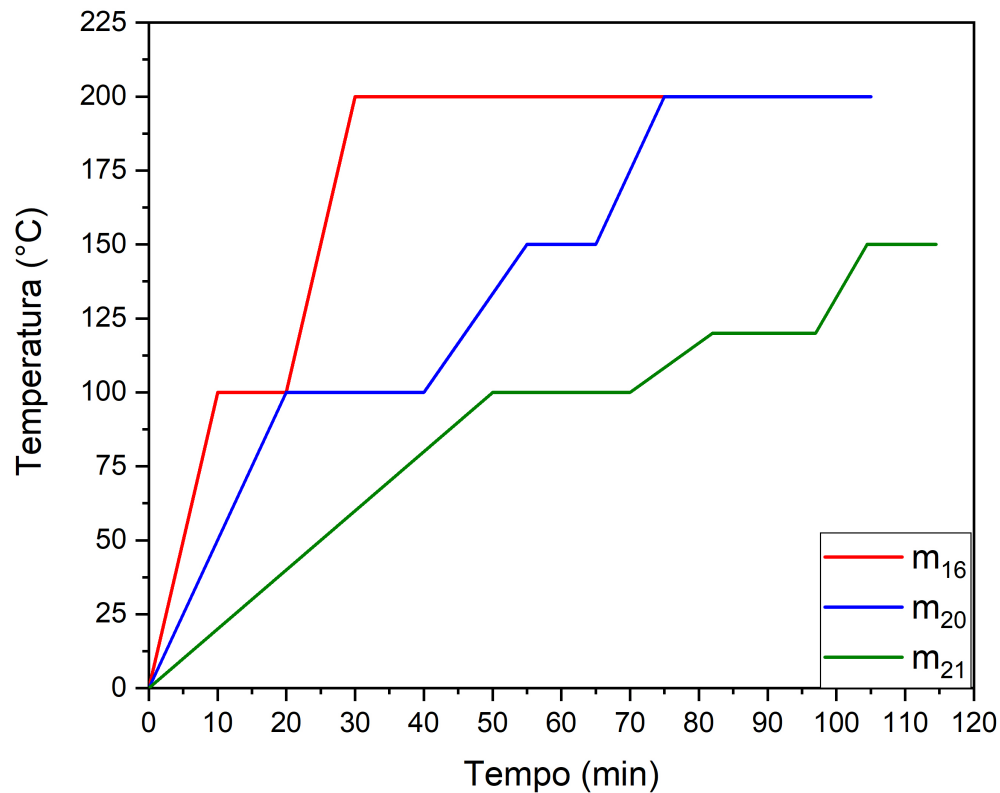
Figura 14 – Sistema de tratamento térmico: a) barquinha; b) barquinha + tubo de quartzo; c) forno; d) Forno tubular utilizado para a realização do tratamento térmico.



Fonte: autor da dissertação.

O tratamentos térmicos foram realizados em 3 maneiras diferentes: i) (m_{16}) duas temperaturas (100 e 200°C); duas rampas de aquecimento (10 e 20°C/minuto) e dois tempos de tratamento (10 e 60 minutos); ii) (m_{20}) três temperaturas (100, 150 e 200°C); três rampas de aquecimento (5, 10 e 20°C/minuto) e, três tempos de tratamento (20, 10 e 30 minutos); iii) (m_{21}) três temperaturas (100, 120 e 1500°C); três rampas de aquecimento (2, 10 e 200°C/minuto), três tempos de tratamento (20, 15 e 10 minutos). Na Figura 15, encontram-se os parâmetros utilizados para a redução térmica do GO.

Figura 15 – Parâmetros de tratamento térmico para redução do GO.



Fonte: autor da dissertação.

3.3 Decrepitação por Hidrogênio (HD)

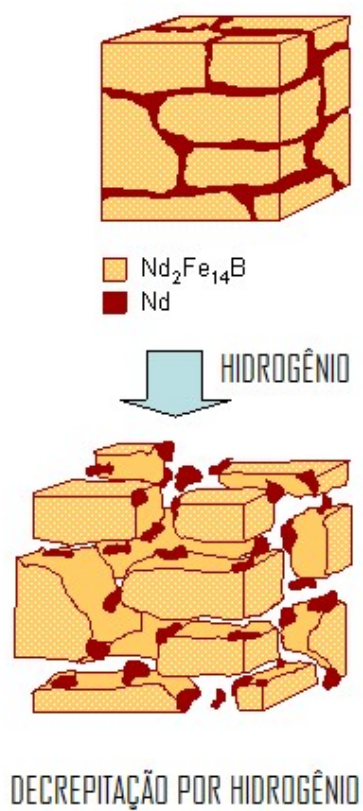
Na Figura 16 mostra os 15 g de liga metálica na qual foi colocada um cadinho ($\phi = 15$ mm – aço inoxidável 316L) e inserido em um vaso de hidrogenação. Posteriormente, introduziu-se hidrogênio (H_2) com pressão de 0,2 MPa (2,0 bar), no qual foi absorvido pela liga, formando hidretos. As Figura 17 e Figura 18, mostra como os hidretos formados causam uma expansão do retículo cristalino no material, resultando na formação de trincas (110, 111). Logo depois, com o início da reação é possível observar a diminuição na pressão de hidrogênio e aumento de temperatura no vaso de hidrogenação, indicando que o hidrogênio é absorvido pela liga por uma reação exotérmica. No final deste processo o material torna-se friável, facilitando a obtenção de pós finos.

Figura 16 – *Flakes* da Liga.



Fonte: autor da dissertação.

Figura 17 – Princípio de funcionamento do processo HD - Absorção de Hidrogênio e decrepitação por hidrogênio.



Fonte: (110).

Figura 18 – Liga metálica após hidretação.



Fonte: autor da dissertação.

3.4 Moagem dos pós magnéticos

O material resultante do processo HD foi transferido para um vaso de moagem de aço inoxidável contendo corpos moedores do mesmo material. A proporção de corpos moedores: massa da amostra foi de 10:1. O processo de moagem foi realizado com rGO (0,017% massa) como meio de moagem, e atua como agente lubrificante entre o vaso de moagem, liga e corpos moedores, além de evitar a oxidação do pó durante esta etapa. Foi utilizado um moinho planetário de alta energia (*Fritch Premium line Pulverisette 7*), por um período entre 7 a 45 minutos, com intervalos regulares de 15 minutos, a 200 rpm.

4 Técnicas Analíticas e Ensaios utilizados

4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas usando o instrumento TA Universal V4.5A. As medições foram realizadas usando 3 mg de cada amostra (GO, rGO_1 , rGO_2 e rGO_3), e os materiais foram submetidos a aquecimento a 20 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C

4.2 Difração de Raios-X

Foi utilizado na difração de raios-X o instrumento *Bruker D8 Advantage* com um tubo de cobre, a 40 KV e 30 mA. A partir dos experimentos de DRX, o tamanho dos cristalitos, a quantidade de camadas e a distância d , foram obtidas a partir das seguintes equações:

$$\text{Lei de Bragg: } (2d \sin \theta = n\lambda) \quad (4.1)$$

$$\text{Equação de Scherrer: } \left(\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (4.2)$$

4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram registrados por um espectrômetro *Nexus 870 (Thermo Nicolet)*.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi empregada nos estados químicos de superfície das diferentes amostras. Os espectros foram obtidos usando um espectrômetro *ThermoFisher Scientific K-alpha⁺* operando com fonte de radiação $Al\text{-}K\alpha$ (1486,6 eV). A pressão na câmara de análise foi de cerca de 10^{-7} Pa. O tamanho do ponto foi de $t00 \mu\text{m}$. Os espectros foram adaptados usando uma combinação de curvas *Lorentzian-Gaussian* no *software CASA*. O algoritmo de *Shirley* foi empregado para subtração de fundo.

4.5 Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman foram registrados na faixa de 500-2000 cm^{-1} usando um instrumento *Raman WITEC* (microscópio *laser Raman Alpha 300r da Confman*, 532 nm; 45 mW)

4.6 Teoria de Adsorção Multimolecular (BET)

A análise de superfície e poros de Brunauer, Emmelt e Teller (BET) foi realizada por meio do equipamento analisador de adsorção, modelo *ASAP 2010 (Micromeritics)*.

4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se o equipamento *JSM 6701 F* com aceleração de voltagem 3.0 kV, magnitude de 5000 e detector *UltraDry*.

4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se o equipamento *Hitachi modelo TM-3000* com tensão de aceleração de 15 keV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para obtenção das micrografias de MEV.

4.9 Fisher - Tamanho médio de partículas

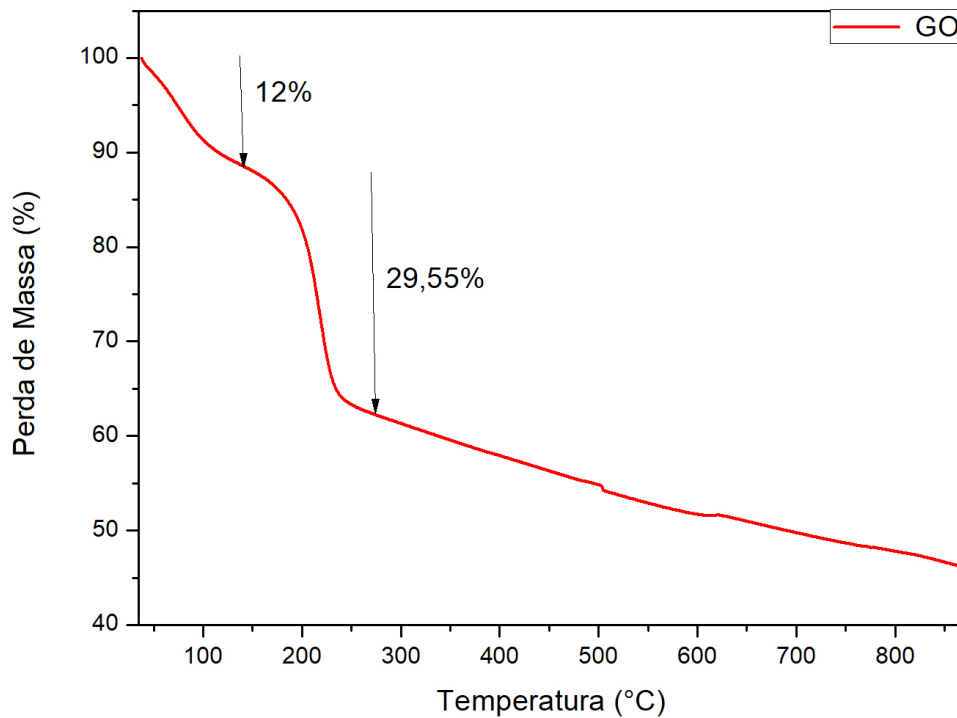
Utilizou-se o equipamento *Fisher Sub-Size Sizer model 95*. Foi utilizado 7,5 gramas de material para realizar a caracterização.

5 Resultados

5.1 Óxido de grafeno

A amostra de Óxido de Grafeno (GO) foi analisada por TGA e, o resultado é mostrado na Figura 19. Nela se encontra a porcentagem de perda de massa em relação ao aumento da temperatura.

Figura 19 – Termograma de GO.

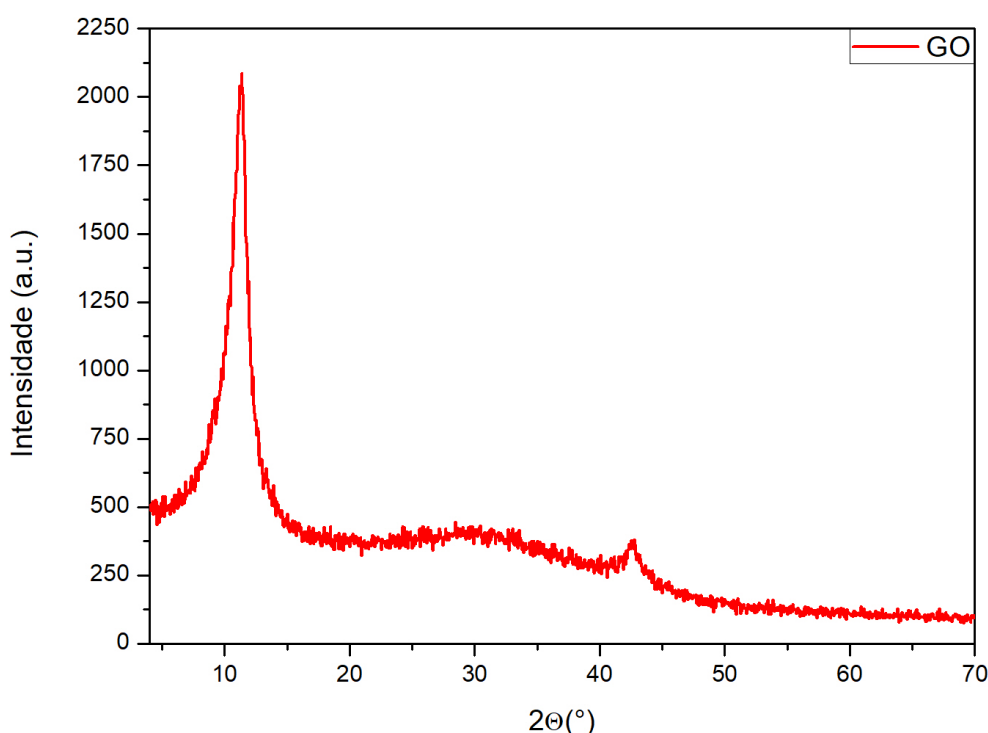


Fonte: autor da dissertação.

O GO começa a perder massa antes de 100°C devido à evaporação de voláteis e moléculas de água adsorvidas nas camadas de GO (112). A maior perda de massa ocorre entre 150 e 230°C devido à remoção de grupos funcionais contendo oxigênio tais como $-\text{OH}$, Epóxi e COOH . Pode ser observada, a maior perda de massa a cerca de 200°C , sendo o CO , CO_2 e vapor de água como subprodutos do processo de redução, os quais demonstram o sucesso da síntese do GO realizada, uma vez que os dados estão em concordância com os trabalhos descritos na literatura (112).

A DRX da amostra de GO, presente na Figura 20, exibe apenas um pico em cerca de $2\theta = 10^\circ$, correspondente ao conjunto de planos GO (002) (113). Utilizando-se de $k = 0,9 \text{ \AA}$ e $l = 1,5 \text{ \AA}$ nas equações 2 e 3, obtemos os valores das distâncias entre as camadas eletrônicas (d) = 0,79 nm, tamanho dos cristalitos de 5,67 nm e 7 camadas cristalinas. Este resultado, com os dados obtidos das medidas termogravimétricas desta amostra na Figura 19, mostram que a síntese de GO foi satisfatória, uma vez que o GO contém 12% de água e voláteis, e 29,55% de grupos que contém oxigênio.

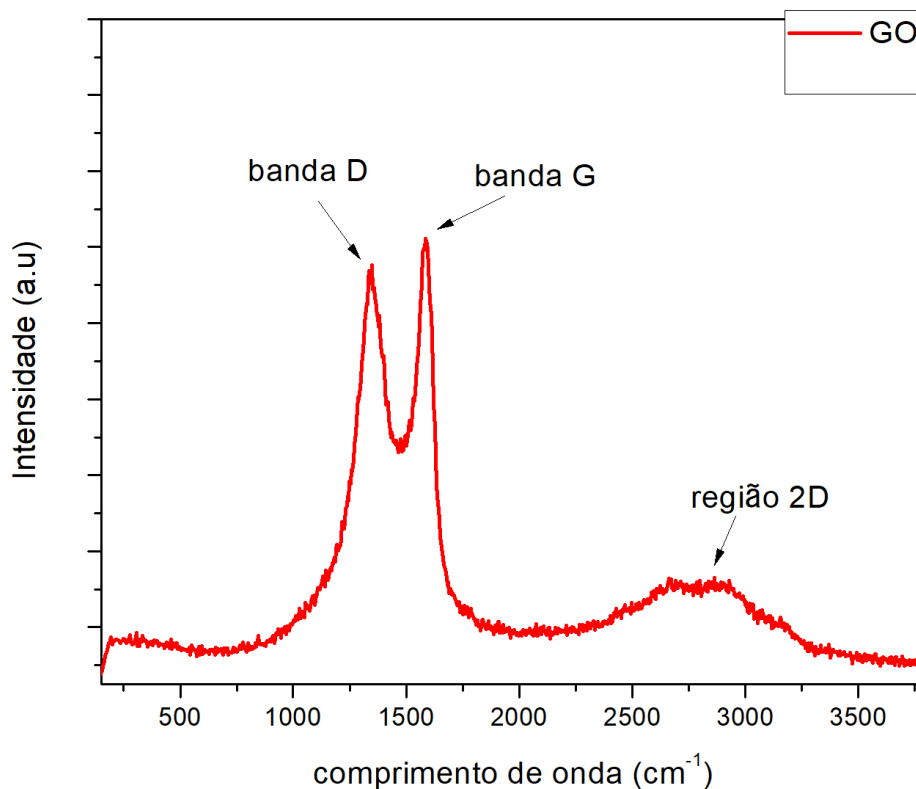
Figura 20 – Difratoograma de raios X do GO.



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 21 de RAMAN foram obtidos os picos na faixa de $1364,57 \text{ cm}^{-1}$, $1579,42 \text{ cm}^{-1}$ e $2685,62 \text{ cm}^{-1}$, os quais são denominados como banda D, banda G e banda 2D, respectivamente. A banda D a $1364,57 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída aos defeitos sp^3 na rede sp^2 e está relacionada aos defeitos na estrutura do grafeno (114). A banda G em $1579,42 \text{ cm}^{-1}$, está relacionada às vibrações de estiramento entre átomos de carbono, sendo comum aos materiais carbonáceos com hibridização sp^2 , e, portanto, pode ser usada na investigação de modificações na estrutura geométrica das camadas, as quais foram induzidas, por exemplo, por tensões devido à interação com outras substâncias, e a banda 2D, $2685,62 \text{ cm}^{-1}$, é atribuída ao desenvolvimento da estrutura do grafeno (114, 115).

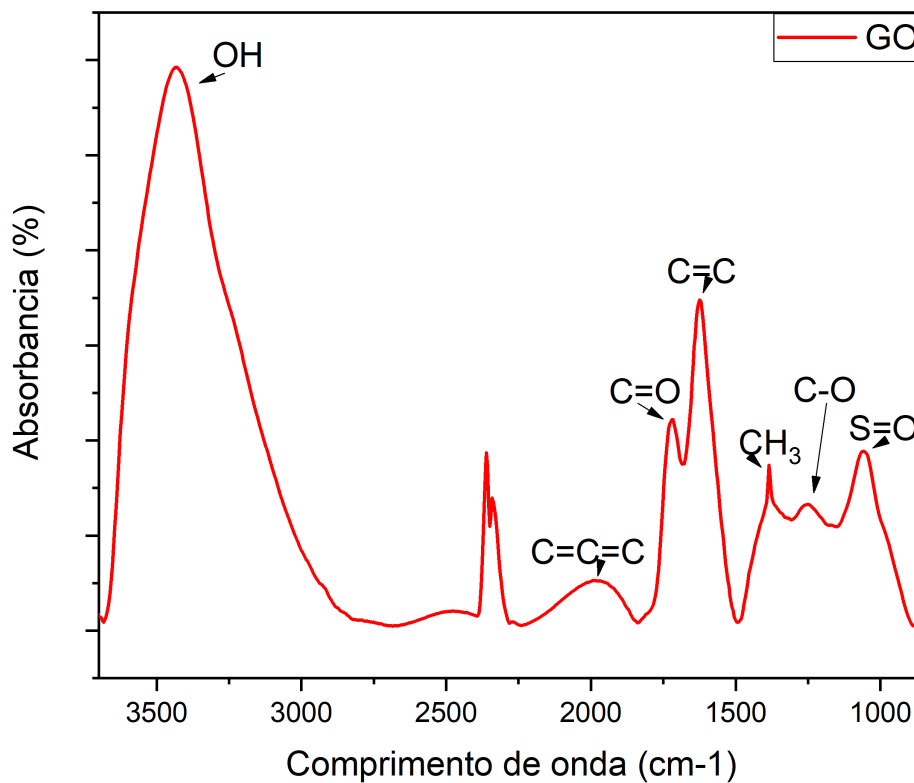
Figura 21 – Raman obtido da amostra de GO.



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 22, foi caracterizado por FTIR os de grupos funcionais e no caso do espectro GO, apresenta os picos: 3442 cm^{-1} (116) relativo à OH; $2358,00 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas) (117); $1970,13 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C) alenos, $1727,87 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) os grupos carbonilas (ácidos carboxílicos ou cetonas) (118); $1617,00 \text{ cm}^{-1}$ (C=C) pois a intensidade usualmente é de fraca a média pois estas bandas estão em alcenos conjugados; $1385,87 \text{ cm}^{-1}$ (CH3) deformação angular, $1263,00 \text{ cm}^{-1}$ (C-O) álcool, $1053,00 \text{ cm}^{-1}$ S=O (sulfóxido) (119).

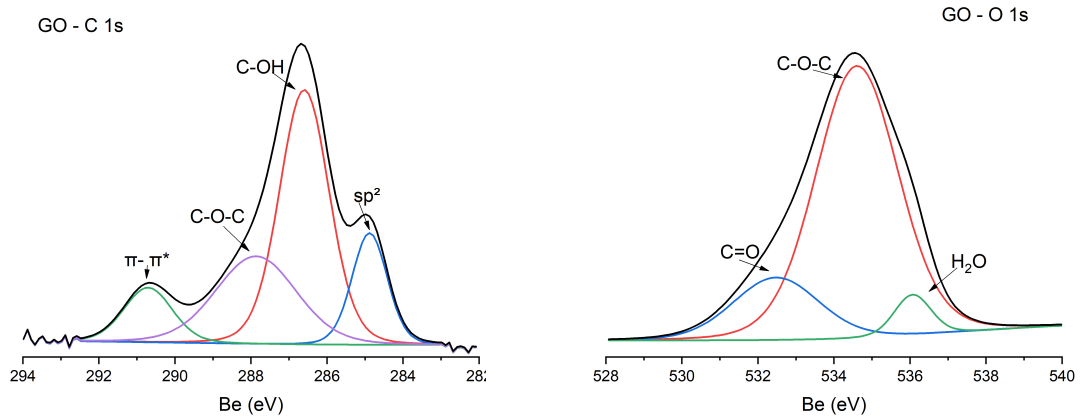
Figura 22 – Espectro de FTIR da amostra de GO.



Fonte: autor da dissertação.

Os espectros característicos de energia de ligação (BE) do carbono 1s e oxigênio 1s estão apresentados na Figura 23. Os resultados de XPS foram analisados utilizando-se o programa computacional *CASAXPS*, onde foram obtidas as deconvoluções dos picos do carbono (C) e do oxigênio (O). Foram identificados 4 tipos de carbonos: carbono sp^2 , em 284,70 eV (14,99 at%), C-OH, em 286,60 eV (48,07 at%), C-O-C, em 287,88 eV (26,88 at%) e $\pi - \pi^*$, em 290,70 eV (10,06 at%) (120, 121, 122). A região O 1s do espectro de GO apresenta três diferentes componentes em 532,18 eV (18,35 at%), 534,60 eV (76,62 at%), 535,70 eV (5,03 at%), relativos aos grupos C=O, C-O-C e H_2O (123, 124), respectivamente.

Figura 23 – Espectros de XPS a) C 1s e b) O 1s.



Fonte: autor da dissertação.

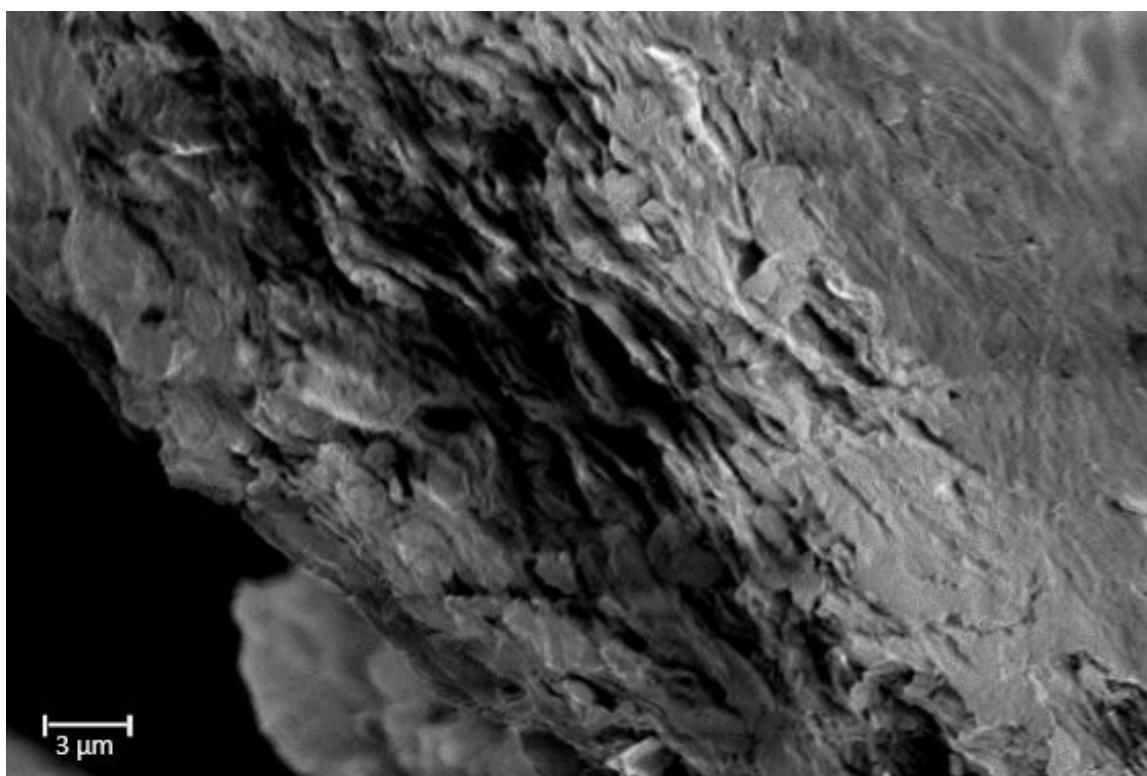
As micrografias de MEV/FEG da amostra de um filme GO, com uma estrutura esponjosa, mostrada na Figura 24 e Figura 25, a qual é uma indicação da expansão do grafite durante o processo de oxidação. Isto é devido ao oxigênio e aos grupos funcionais presentes no óxido de grafite, o qual, quando esfoliado, resulta na formação do GO (125, 126). Na Figura 26 e Figura 27, obtidas por MET são mostrados os defeitos na folha de GO (127).

Figura 24 – Micrografia de GO utilizando equipamento MEV/FEG com aumento de 5k.



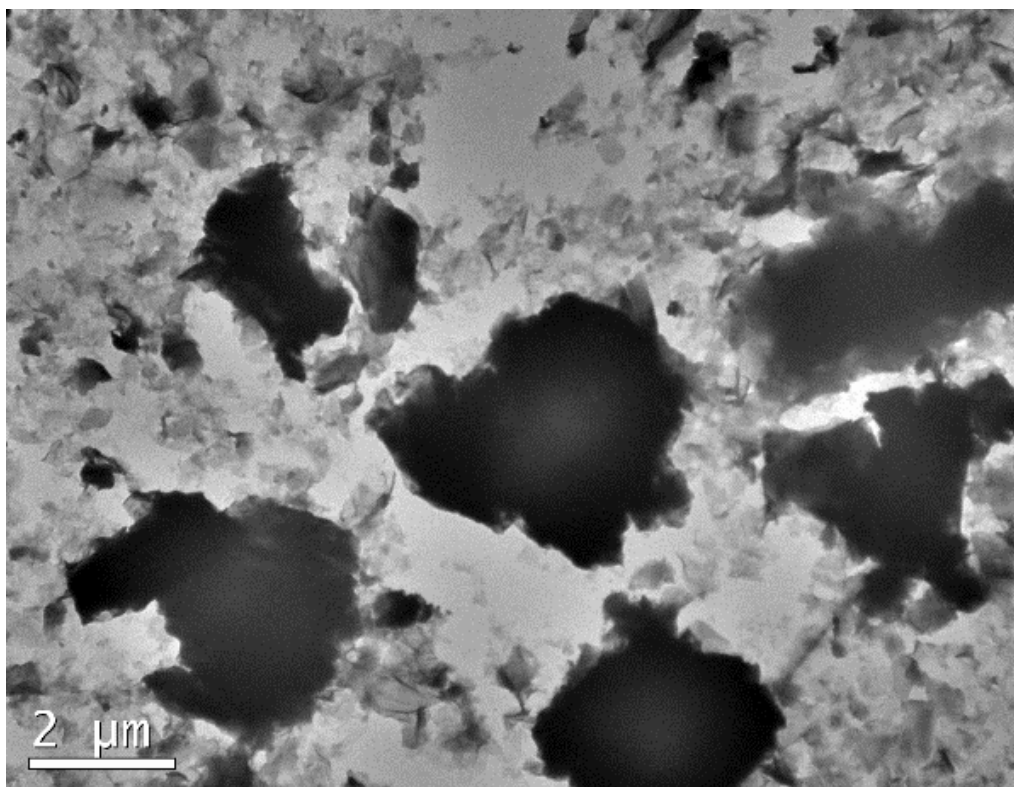
Fonte: autor da dissertação.

Figura 25 – Micrografia de GO utilizando equipamento MEV/Tabletop com aumento 6.5k



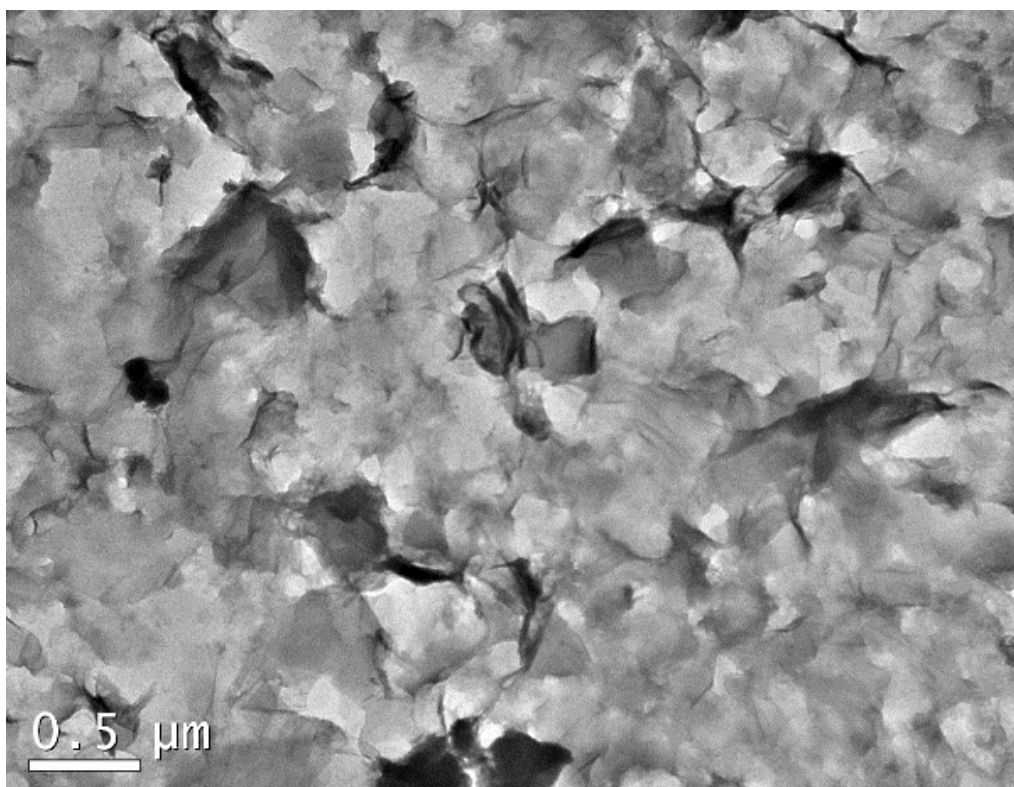
Fonte: autor da dissertação

Figura 26 – Micrografias representativas do GO obtidas por MET



Fonte: autor da dissertação

Figura 27 – Micrografias representativas do GO obtidas por MET

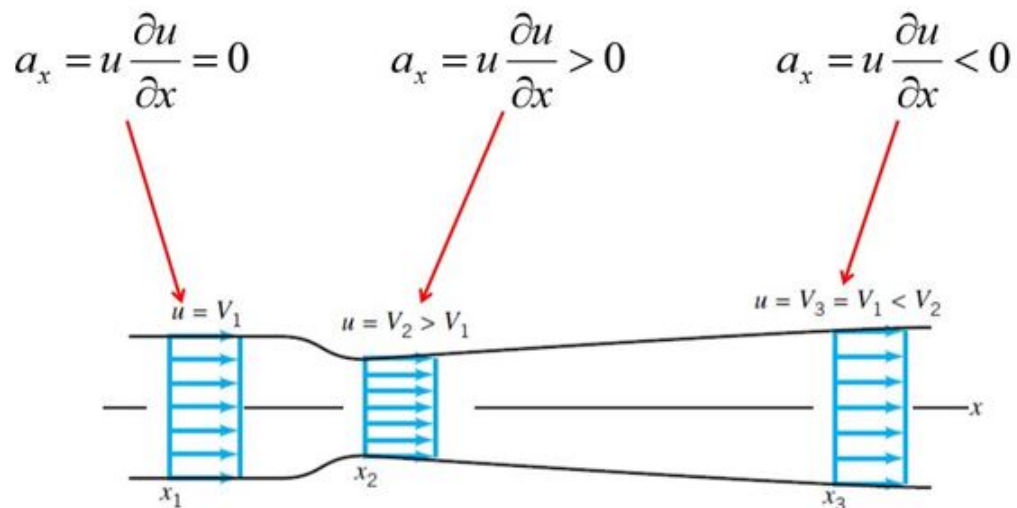


Fonte: autor da dissertação

5.2 Desenvolvimento dos parâmetros para o tratamento térmico

Para a realização do tratamento térmico separou-se 5 amostras, as quais foram identificadas como: $m_1 = 0,00515$ g, $m_2 = 0,00521$ g, $m_3 = 0,00523$ g, $m_4 = 0,00518$ g e $m_5 = 0,00521$ g. Os parâmetros utilizados para o tratamento térmico destas cinco amostras foram: temperatura de 200°C , rampa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de 50 ml/min de nitrogênio durante 60 minutos. Após o final do tratamento destas cinco amostras, foi percebido que o material (GO) havia sido removido da barquinha sendo que o pouco de material que ainda se encontrava no forno, estava no tubo de quartzo, ou seja, essas cinco primeiras amostras foram perdidas. A grande dificuldade nesta etapa inicial foi o controle da vazão do gás (N_2), pois não havia um sistema para realizar o controle da vazão do gás inerte (N_2). A partir destes experimentos, em que não houve êxito, procurou-se entender como melhorar as condições do processamento. Portanto, para algumas dificuldades encontradas, foi obtida uma resposta na literatura, como, por exemplo na Figura 28, que mostra o escoamento em um tubo unidimensional, ou seja, o efeito da diminuição do volume de controle na saída do gás, ocorre o aumento da velocidade (128).

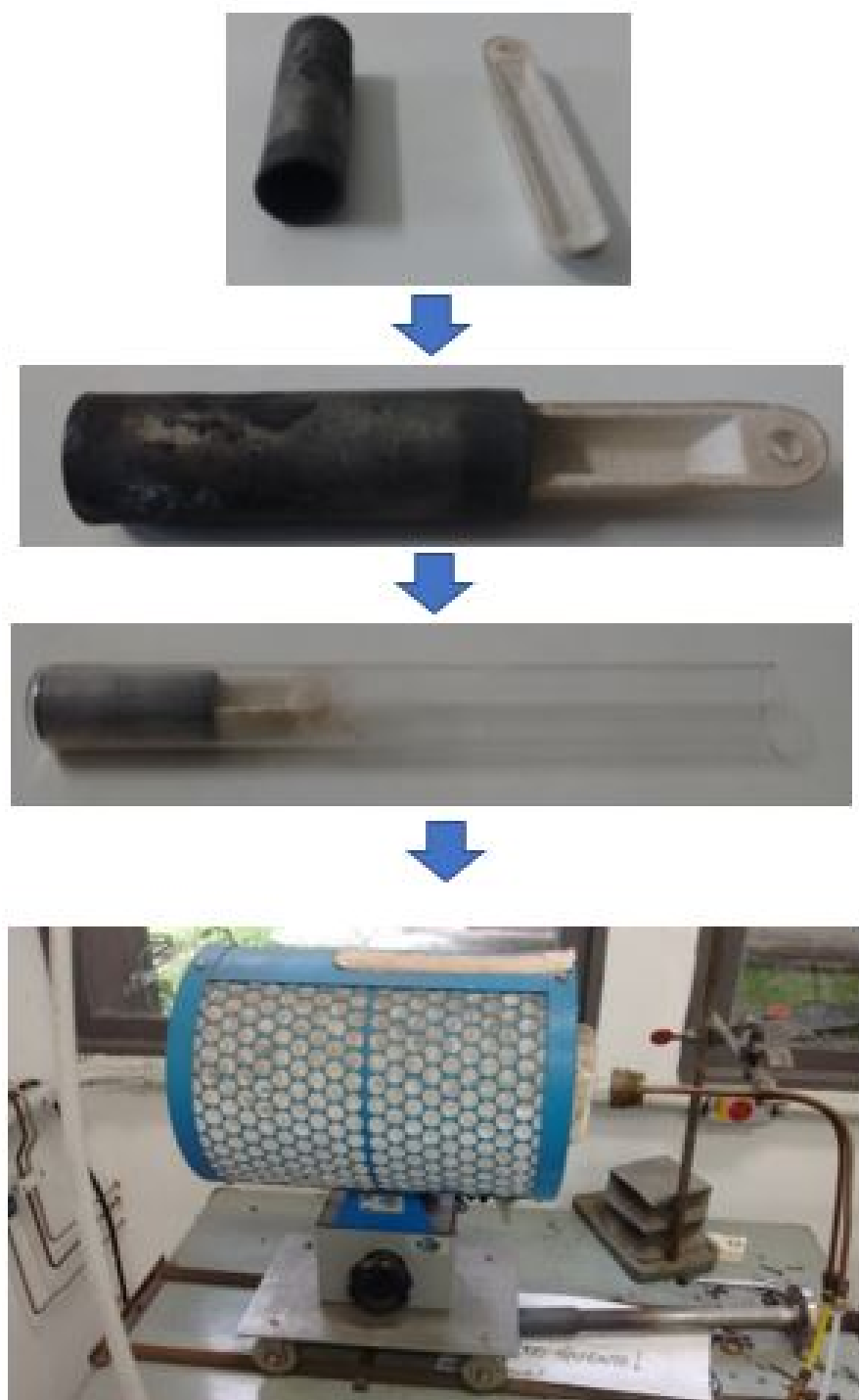
Figura 28 – Volume de controle.



Fonte: adaptado de (128).

Na etapa seguinte, foi retirado o cadinho da Figura 29, o qual estava o volume de controle e assim, realizamos mais dois experimentos com as amostras $m_6 = 0,00570$ g, durante 60 minutos, a uma temperatura de 200°C , a qual foi obtida utilizando-se uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$.

Figura 29 – Sequência de montagem de tentativa de tratamento térmico sem sucesso. Nenhum material obtido.



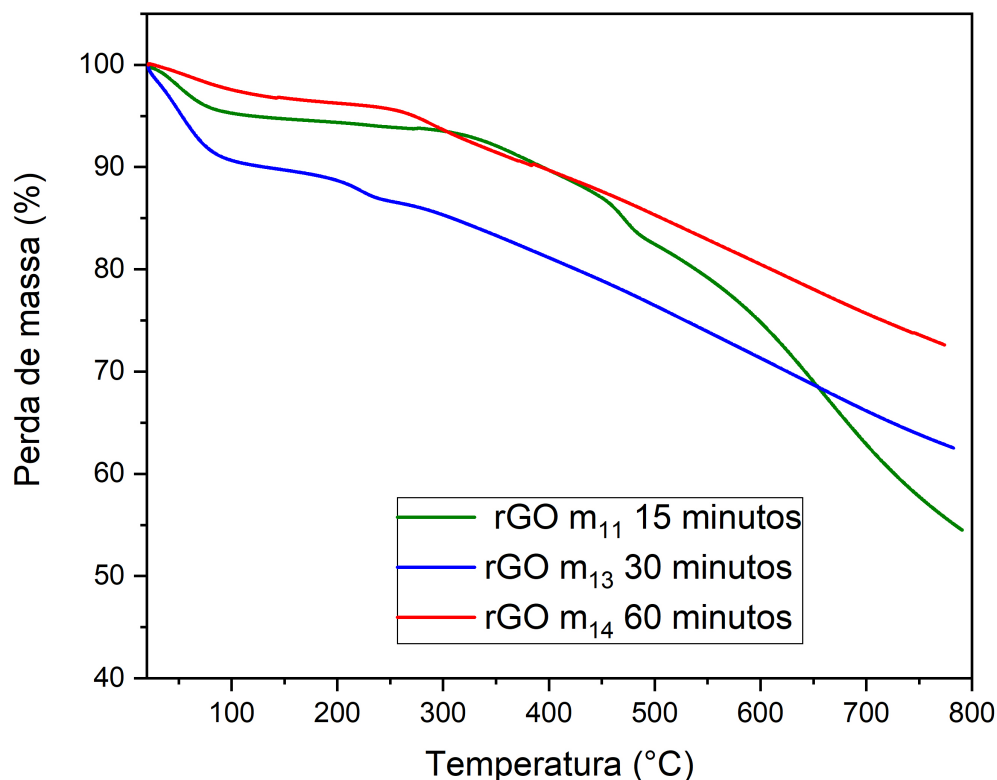
Fonte: Autor da Dissertação.

A amostra $m_7 = 0,00520$ g foi tratada durante 30 minutos a uma temperatura de 200°C , a qual foi obtida utilizando uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mesmo com a retirada do cadinho para não reduzir o volume de controle a redução do tempo de tratamento térmico, o resultado foi igual ao anterior, ou seja, não continha nenhum

material na barquinha no final do tratamento térmico. Na sequência foram preparadas mais 3 amostras: $m_8 = 0,00510$ g, $m_9 = 0,00501$ g, $m_{10} = 0,00522$ g, onde utilizou-se as seguintes condições de tratamento térmico: 20 minutos, a uma temperatura de 200°C , utilizaram-se uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. No entanto, novamente não se conseguiu nenhum material na barquinha após o final do tratamento térmico.

Com todos os erros de processamento, foram preparadas novamente cinco amostras, mas agora foi utilizados gás confinado, e também foi alterada a temperatura e a pressão: $m_{11} = 0,00576$ g, durante 15 minutos a 10 kPa, $m_{12} = 0,00553$ g, durante 60 minutos à 15 kPa, $m_{13} = 0,00501$ g, durante 30 minutos à 10 kPa, $m_{14} = 0,00544$ g, durante 60 minutos à 10 kPa e $m_{15} = 0,00610$ g, durante 60 minutos à 20 kPa. A temperatura utilizada foi de 200°C . As amostras m_{12} e m_{15} , nas quais foram aumentada a pressão, desconectou-se o conector onde é realizado a junção entre o tudo de quartzo e a entrada de gás, ou seja, as amostras m_{12} e m_{15} foram expostas ao ar atmosférico. As amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} , utilizando-se das condições descritas acima, foram as primeiras amostras que ao final do tratamento térmico continham material na barquinha de alumina. Com isto, foi realizada a variação da perda de massa e as caracterizações de TGA e DRX. Os resultados do termograma para as amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Termograma de rGO das amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} .



Fonte: autor da dissertação.

A partir dos resultados, foi constatado que o tempo, a temperatura e rampa de aquecimento, modificam as propriedades do material, como foi mostrado no termogramas da Figura 30, ou seja, a estabilidade térmica foi melhorada. Outra resposta encontrada nesses experimentos foram os erros de operação do equipamento, pois, em todos os experimentos realizados até o momento eram utilizadas massas de 0,005 g, enquanto o correto seria a utilização de 0,050 g, ou seja, ao invés de utilizar cinquenta miligramas estavam sendo utilizados cinco miligramas. Os dados de balanço de massa podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Variação de massa nos tratamentos térmicos das amostras m_{11} , m_{13} e m_{14} .

| Amostras | Massa inicial de GO (g) | Massa final de rGO (g) | % |
|----------|-------------------------|------------------------|-------|
| m_{11} | $0,00576 \pm 0,00001$ | $0,00228 \pm 0,00001$ | 60,42 |
| m_{13} | $0,00501 \pm 0,00001$ | $0,00214 \pm 0,00001$ | 57,29 |
| m_{14} | $0,00502 \pm 0,00001$ | $0,00205 \pm 0,00001$ | 59,08 |

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 31, observa-se o limite entre a junção do tubo de quartzo e o tubo de metal e, nesta região foram observadas gotículas de água como pode ser observado na Figura 32.

Figura 31 – Gotículas de água no final do tratamento térmico.



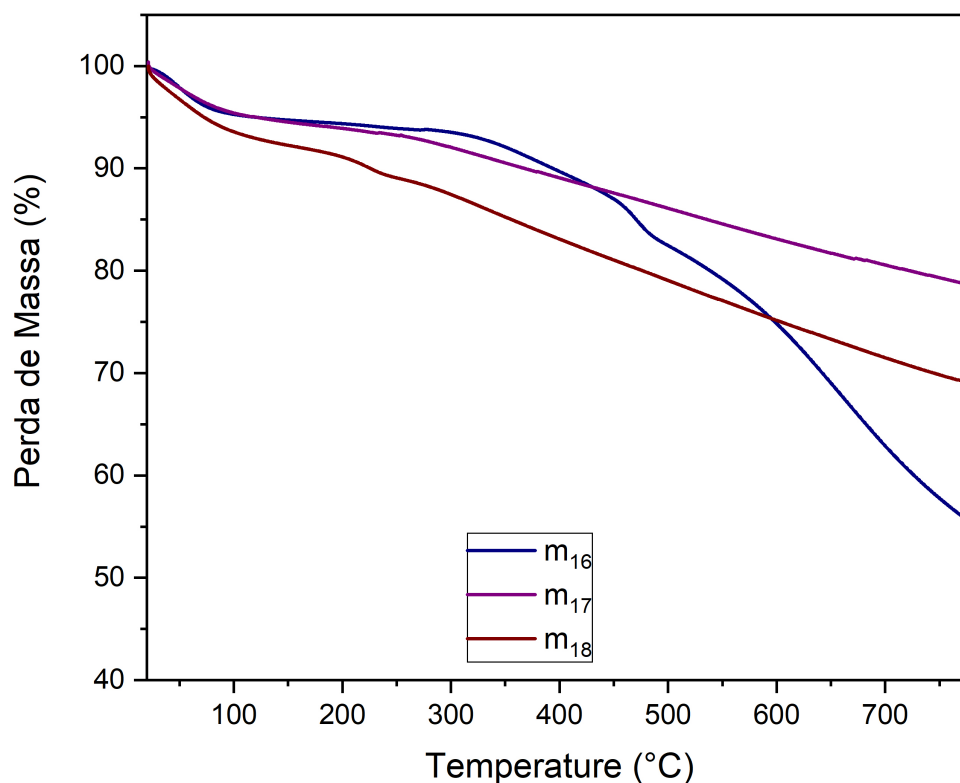
Fonte: autor da dissertação.

Figura 32 – Gotículas de água no final do tratamento da amostra ₁₄.

Fonte: autor da dissertação.

Após os resultados iniciais, a próxima etapa envolveu um estudo sobre rampas de aquecimento, tempo de tratamento, temperatura e massa do material. Foram utilizadas três amostras - m_{16} , m_{17} e m_{18} - e o termograma está na Figura 33, o balanço de massa encontra-se na Tabela 2 e as condições de processamento estão na Tabela 5.

No processo também se verificou a importância de manter o GO em uma estufa ou de utilizar um dessecador sob vácuo antes de realizar o tratamento térmico. A função deste procedimento é remover água que o GO absorve quando deixado por alguns dias dentro de um porta amostra.

Figura 33 – Termograma do rGO das amostras m_{16} , m_{17} e m_{18} .

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 2 – Variação de massa nos tratamentos térmicos das amostras m_{16} , m_{17} e m_{18} .

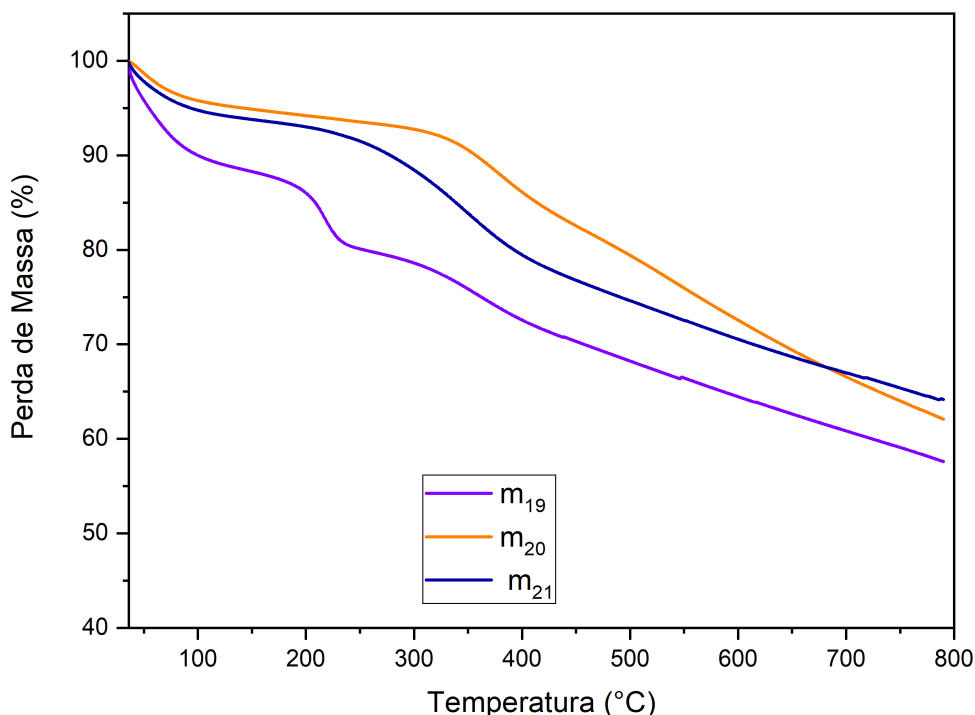
| Amostras | Massa inicial de GO (g) | Massa final de rGO (g) | % |
|------------|-------------------------|------------------------|-------|
| rGO_{16} | $0,05391 \pm 0,00001$ | $0,02367 \pm 0,00001$ | 56,01 |
| rGO_{17} | $0,05401 \pm 0,00001$ | $0,02497 \pm 0,00001$ | 53,76 |
| rGO_{18} | $0,05450 \pm 0,00001$ | $0,02388 \pm 0,00001$ | 56,18 |

Fonte: autor da dissertação.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 2 e a Figura 33, é possível observar que dependendo da rampa de aquecimento, temperatura e o tempo de tratamento térmico, as curvas de TGA serão diferentes. As gotículas de água presentes no tubo de quartzo após o término do tratamento da amostra m_{16} (também acontece na amostra m_{22}) foi um reflexo do processo exotérmico descrito na literatura (95), ou seja, estas gotículas são indícios de micro explosões as quais ocorrem na redução térmica. Assim, é importante controlar as rampas de aquecimento do forno para o tratamento térmico de forma a minimizar esses efeitos, descritos como pequenas reações altamente exotérmicas (95).

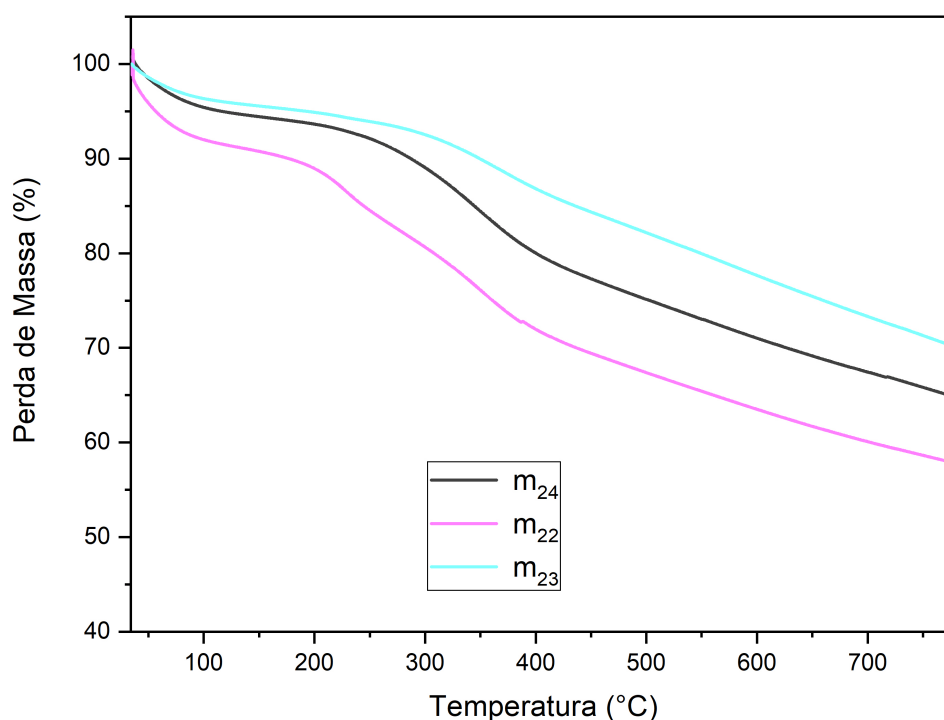
Contudo, ainda tínhamos o problema de gotículas de água no final do processamento, por isso, decidiu-se estudar a variação da rampa de aquecimentos dos tratamentos. Sendo assim utilizaram-se mais três amostras denominadas m_{19} , m_{20} e m_{21} e as condições de processamento estão na Tabela 5 e o termograma encontra-se na Figura 34.

Figura 34 – Termograma do rGO das amostras m_{19} , m_{20} e m_{21} .



Fonte: autor da dissertação.

Conseqüentemente, com uma inclinação menos brusca no termograma das amostras da Figura 34, quando comparada amostra m_{16} (Figura 33), com o controle de um intervalo de diferentes perdas de massa entre as amostras m_{19} e m_{20} , ocasionando um perfil constante, a partir das condições do processamento. Fez-se um estudo sobre o aumento da massa e o que isso interferiria no processamento, com os seguintes parâmetros: perda de massa (quando foi realizado o tratamento com 50 mg de GO, o resultado depois do tratamento é de 50% de massa de rGO), o não acontecimento das micro explosões, ou seja, gostaríamos de estabelecer uma metodologia para conseguir definir a menor quantidade de parâmetros variáveis possíveis, para que quando aumentasse a massa, tivéssemos somente um parâmetro para processo de produção. Em vista que em aplicações industriais é necessário a menor quantidade possível de variáveis (parâmetros). Observando a Figura 35, conseguimos estabelecer as mesmas condições de processamento e perfis de análises termogravimétricas, tais como mostradas nas Figura 33 e Figura 34.

Figura 35 – Termograma de rGO das amostras m_{22} , m_{23} e m_{24} .

Fonte: autor da dissertação.

O que diferencia principalmente os termogramas das Figura 34 e Figura 35, é o aumento da massa dos rGOs para redução térmica. Nas amostras m_{19} , m_{20} e m_{21} (Figura 34) com 50 mg antes da redução térmica, enquanto, nas amostras m_{22} , m_{23} e m_{24} (Figura 35) eram de 200 mg. Com o aumento de massa nas amostras(m_{22} , m_{23} e m_{24}) foi possível estabelecer similaridades, mudando apenas a rampa de aquecimento para $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantendo constante as outras variáveis do processo. Estas relações, podem ser observadas nas Figura 36, Figura 37 e Figura 38.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3, é possível observar que dependendo da rampa de aquecimento, tempo de exposição da amostra e tempo de tratamento térmico, as curvas de TGA são diferentes. As gotículas de água presentes no tubo de quartzo após o término do tratamento das amostras m_{16} , m_{19} e m_{22} , foram um reflexo do processo exotérmico descrito na literatura (95), ou seja, ocorre as micro explosões. Estas observações, evidenciam a importância de controlar as rampas de aquecimento do forno para o tratamento térmico de forma a minimizar esses efeitos, descritos como pequenas reações altamente exotérmicas (95). Contudo, quando a rampa de aquecimento ainda é alta (amostra m_{20} e m_{23}), ela produz um aumento da área superficial mantendo a mesma massa da amostra quando comparada com amostra de GO (129) e, pode ser observado na Figura 46. No balanço de perda de massa, ou seja, o rendimento de todas as

amostras reduzidas, encontram-se acima de 50% do valor inicial, independentemente do tempo e da temperatura, devido aos parâmetros de processamento.

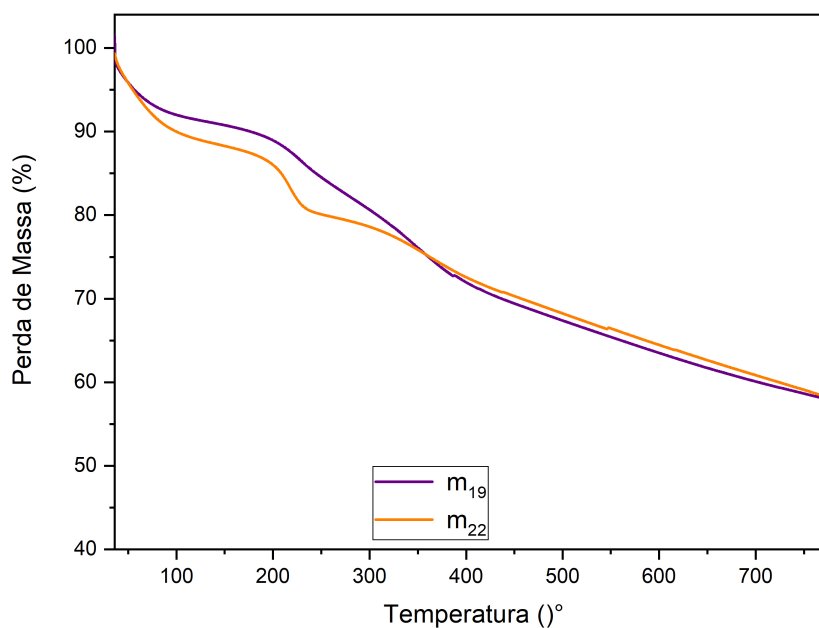
Na Figura 39 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras das amostras de rGOs. Utilizando-se $k = 0,9$, $\lambda = 1,5$ nas Equação 4.1 e Equação 4.2 são obtidos os dados da Tabela 4, obtemos os valores das distâncias entre as camadas eletrônicas (d), tamanho dos cristalitos e quantidades de camadas cristalinas. Os ângulos em $2\theta = 25^\circ$, referem-se à redução do óxido do GO (130), ou seja, independente do tratamento térmico, foi possível reduzir o GO em rGO em todas as amostras.

Tabela 3 – Balanço de massa no processo de redução GO para rGO .

| Amostras | Massa inicial de GO (g) | Massa final de rGO (g) | % |
|----------|-------------------------|------------------------|-------|
| m_{19} | $0,05116 \pm 0,00001$ | $0,02182 \pm 0,00001$ | 57,34 |
| m_{20} | $0,05080 \pm 0,00001$ | $0,02326 \pm 0,00001$ | 54,21 |
| m_{21} | $0,05010 \pm 0,00001$ | $0,02346 \pm 0,00001$ | 53,17 |
| m_{22} | $0,2010 \pm 0,00001$ | $0,1414 \pm 0,00001$ | 29,65 |
| m_{23} | $0,2015 \pm 0,00001$ | $0,1201 \pm 0,00001$ | 40,39 |
| m_{21} | $0,2011 \pm 0,00001$ | $0,0905 \pm 0,00001$ | 54,99 |

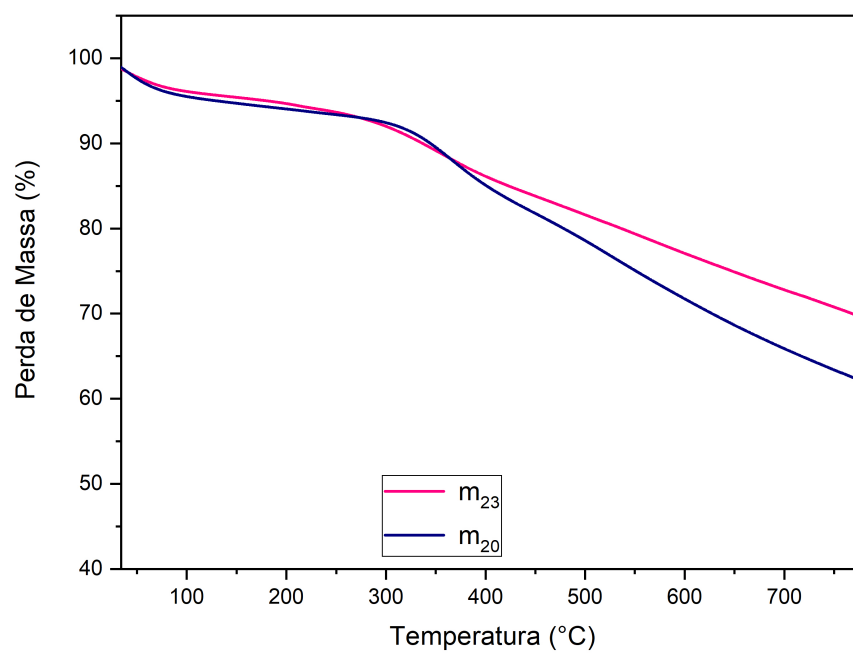
Fonte: autor da dissertação.

Figura 36 – Termograma de rGO das amostras m_{19} e m_{22} .



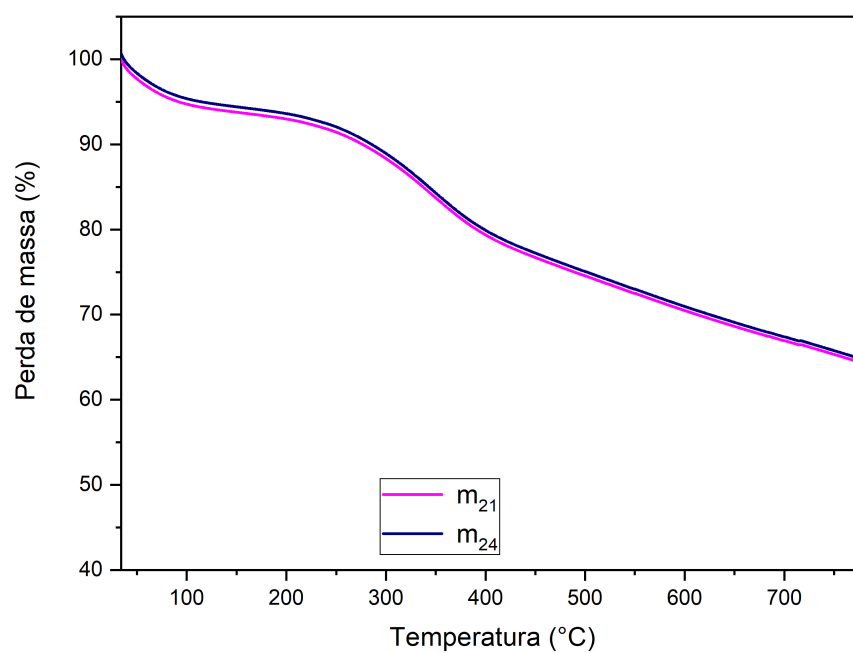
Fonte: autor da dissertação.

Figura 37 – Termograma de rGO das amostras m_{20} e m_{23} .



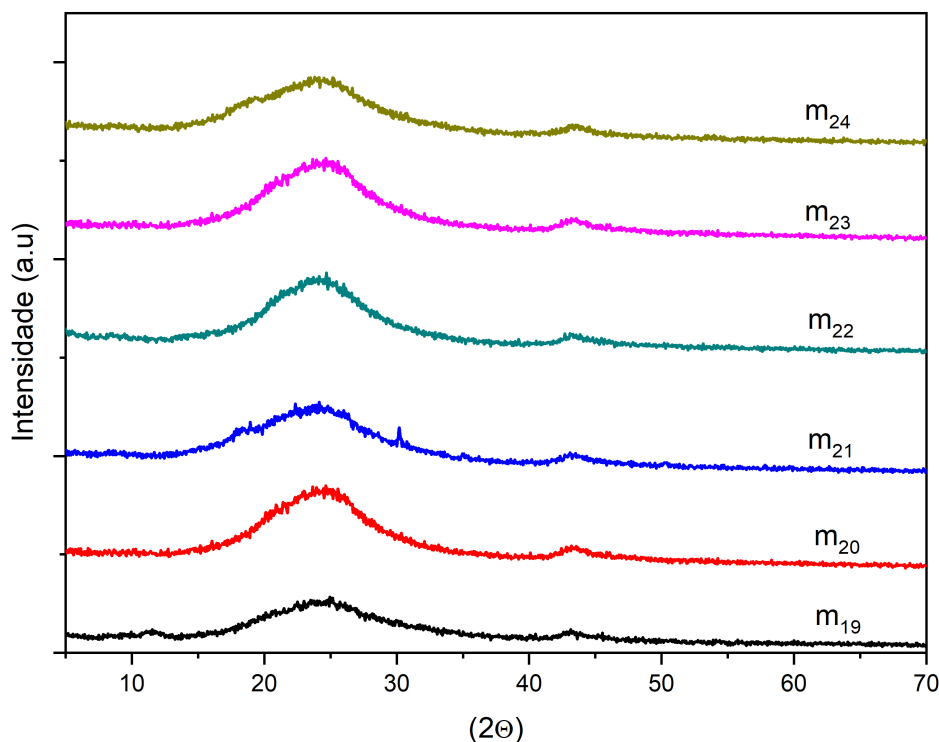
Fonte: autor da dissertação.

Figura 38 – Termograma de rGO das amostras m_{21} e m_{24} .



Fonte: Autor da Dissertação.

Figura 39 – Padrões de difração de raios-X.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 4 – Dados das amostras de GO e rGOs.

| Amostras | d (nm) | Tamanho do cristalito (nm) | Quantidade de camadas |
|----------|--------|----------------------------|-----------------------|
| GO | 0,79 | 56,7 | 7,2 |
| m_{19} | 0,37 | 10,7 | 2,9 |
| m_{20} | 0,37 | 10,8 | 2,9 |
| m_{21} | 0,38 | 9,2 | 2,4 |
| m_{22} | 0,37 | 11,7 | 3,1 |
| m_{23} | 0,38 | 11,6 | 3,1 |
| m_{24} | 0,37 | 9,5 | 2,5 |

Fonte: autor da dissertação.

As condições de todos os processamentos estão apresentados na Tabela 5. As próximas caracterizações (TGA, DRX, FTIR, RAMAN, BET, XPS, MEV e MET), foram realizadas com as amostras m_{16} , m_{20} e m_{21} . A intenção foi analisar quais as melhores condições de processamento na obtenção do rGO.

Tabela 5 – Resumo das condições de tratamento térmico utilizados na dissertação .

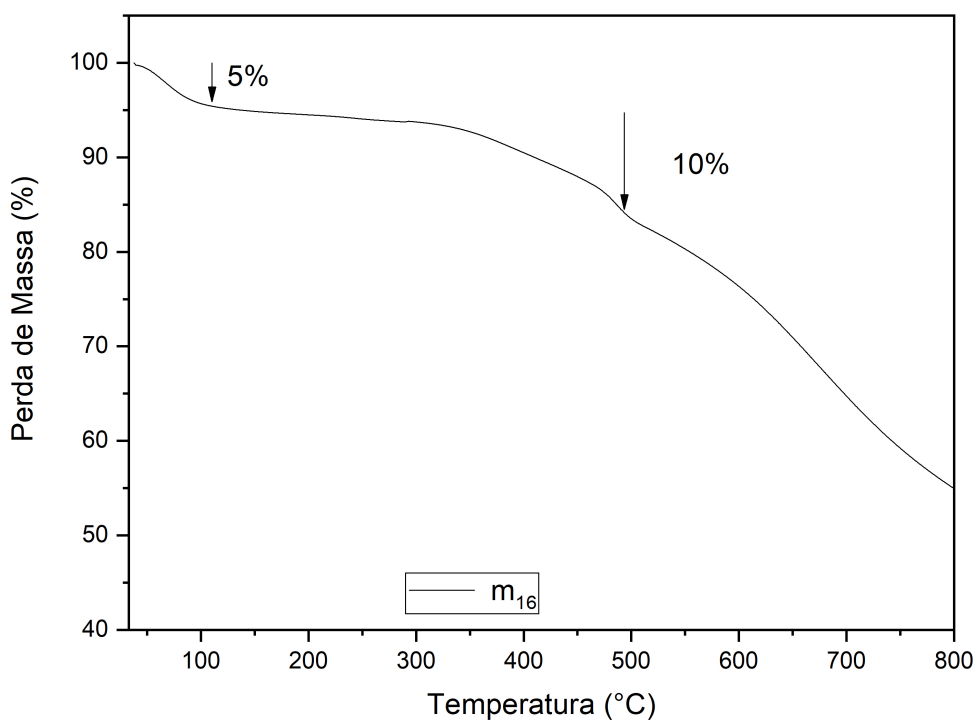
| Amostra | Massa (g) | Temperatura °C | Tempo (min) | Rampa de aquecimento (°min) | Vazão do gás (ml/min) | Pressão (kPa) | Cadinho | Gás (N ₂) |
|------------------------|-----------|----------------|-------------|-----------------------------|-----------------------|---------------|---------|-----------------------|
| <i>m</i> ₁ | 0,00515 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | sim | passante |
| <i>m</i> ₂ | 0,00521 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | sim | passante |
| <i>m</i> ₃ | 0,0053 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | sim | passante |
| <i>m</i> ₄ | 0,00518 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | sim | passante |
| <i>m</i> ₅ | 0,00521 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | sim | passante |
| <i>m</i> ₆ | 0,00510 | 200 | 60 | 10 | 50 | 10 | não | passante |
| <i>m</i> ₇ | 0,00520 | 200 | 30 | 10 | 50 | 10 | não | passante |
| <i>m</i> ₈ | 0,00510 | 200 | 20 | 10 | 50 | 10 | não | passante |
| <i>m</i> ₉ | 0,00501 | 200 | 20 | 10 | 50 | 10 | não | passante |
| <i>m</i> ₁₀ | 0,00522 | 200 | 20 | 10 | 50 | 10 | não | passante |
| <i>m</i> ₁₁ | 0,00576 | 200 | 15 | 10 | não | 10 | não | confinado |
| <i>m</i> ₁₂ | 0,00553 | 200 | 60 | 10 | não | 15 | não | confinado |
| <i>m</i> ₁₃ | 0,00503 | 200 | 60 | 10 | não | 10 | não | confinado |
| <i>m</i> ₁₄ | 0,00544 | 200 | 60 | 10 | não | 10 | não | confinado |
| <i>m</i> ₁₅ | 0,00610 | 200 | 60 | 10 | não | 20 | não | confinado |
| <i>m</i> ₁₆ | 0,05391 | 100 | 10 | 10 | não | 10 | não | confinado |
| | | 200 | 60 | 20 | | | | |
| <i>m</i> ₁₇ | 0,05401 | 100 | 10 | 5 | não | 10 | não | confinado |
| | | 200 | 30 | 10 | | | | |
| <i>m</i> ₁₈ | 0,05450 | 100 | 5 | 2 | não | 10 | não | confinado |
| | | 200 | 15 | 10 | | | | |
| <i>m</i> ₁₉ | 0,05112 | 100 | 10 | 10 | não | 10 | não | confinado |
| | | 200 | 30 | 20 | | | | |
| <i>m</i> ₂₀ | 0,05116 | 100 | 20 | 5 | não | 10 | não | confinado |
| | | 150 | 10 | 10 | | | | |
| | | 200 | 30 | 20 | | | | |
| <i>m</i> ₂₁ | 0,05012 | 100 | 20 | 2 | não | 10 | não | confinado |
| | | 120 | 15 | 10 | | | | |
| | | 150 | 10 | 20 | | | | |
| <i>m</i> ₂₂ | 0,20012 | 100 | 10 | 2 | não | 10 | não | confinado |
| | | 200 | 30 | 2 | | | | |
| <i>m</i> ₂₃ | 0,20016 | 100 | 20 | 2 | não | 10 | não | confinado |
| | | 150 | 10 | 2 | | | | |
| | | 200 | 30 | 2 | | | | |
| <i>m</i> ₂₄ | 0,20050 | 100 | 20 | 2 | não | 10 | não | confinado |
| | | 120 | 15 | 2 | | | | |
| | | 150 | 10 | 2 | | | | |

Fonte: autor da dissertação.

5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas Figura 40, Figura 41 e Figura 42 foram comparadas as curvas de TGA das suas respectivas amostras. No termograma mostrado na Figura 19, o GO se decompõe em diferentes estágios, considerando que as amostras m_{20} e m_{21} , a 120°C , têm 5% e 8% de água e voláteis, respectivamente, indicando redução da quantidade de composto nesta faixa, quando contraposto pela amostra de GO de 12%. Na faixa de temperatura de 400°C , a quantidade de grupos contendo carbono e o oxigênio diminuiu 6,25% na amostra m_{20} e 7% na amostra m_{21} [68].

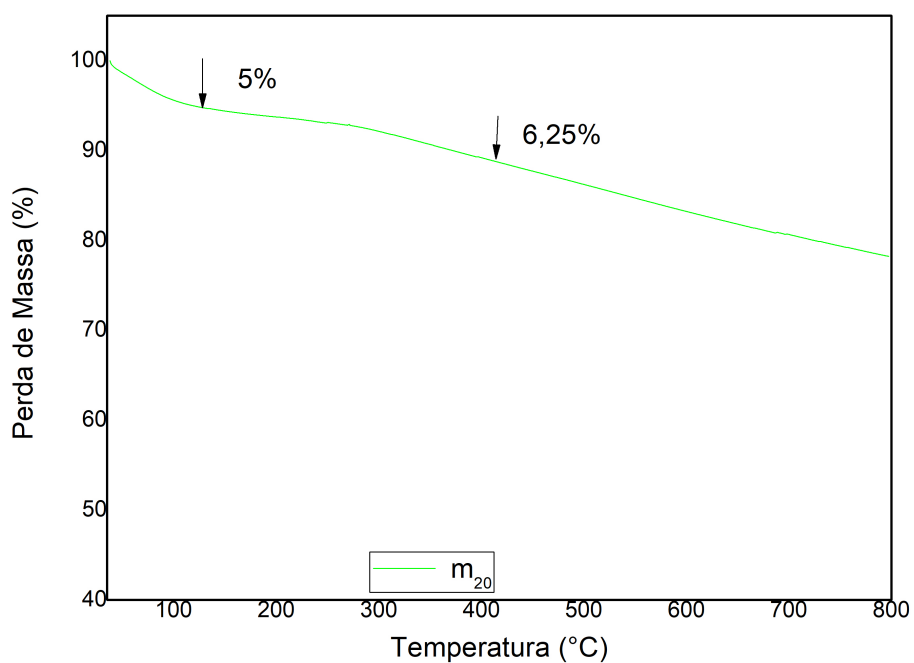
Figura 40 – Termograma da amostra m_{15} .



Fonte: autor da dissertação.

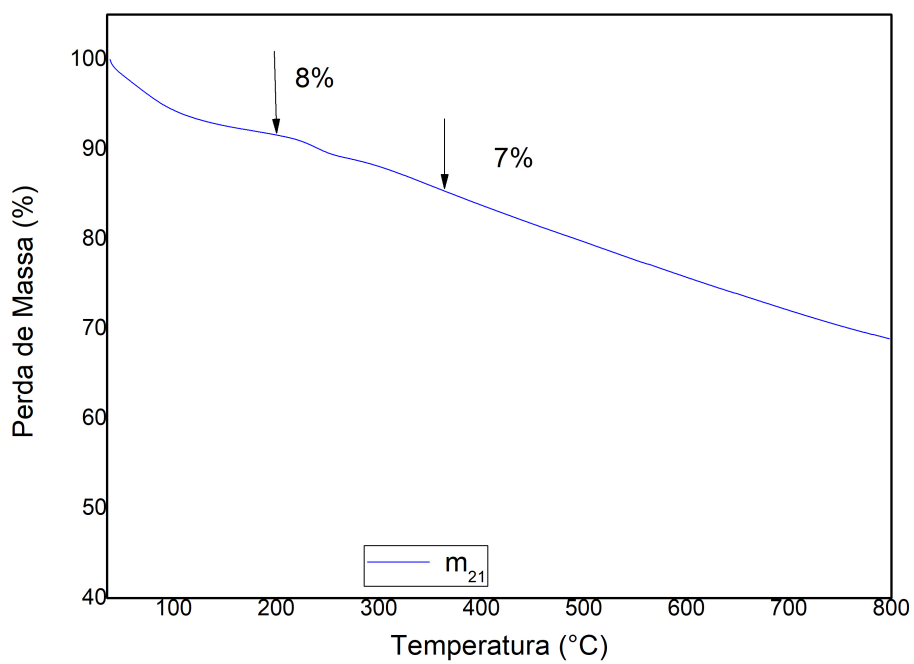
Termograma da amostra m_{16} (Figura 40) corresponde ao tratamento térmico realizado a uma rampa de aquecimento mais rápida e maior temperatura em correlação às demais amostras (m_{20} e m_{21}). A primeira perda de massa foi o mesmo do m_{20} (5%), mas o perfil da curva termogravimétrica é bem diferente porque, a 500°C , 10% dos grupos funcionais contendo oxigênio se decompuseram e, ainda, apresenta a maior perda de massa entre 500°C e o final da análise.

Figura 41 – Termograma da amostra m_{20} .



Fonte: autor da dissertação.

Figura 42 – Termograma da amostra m_{21} .

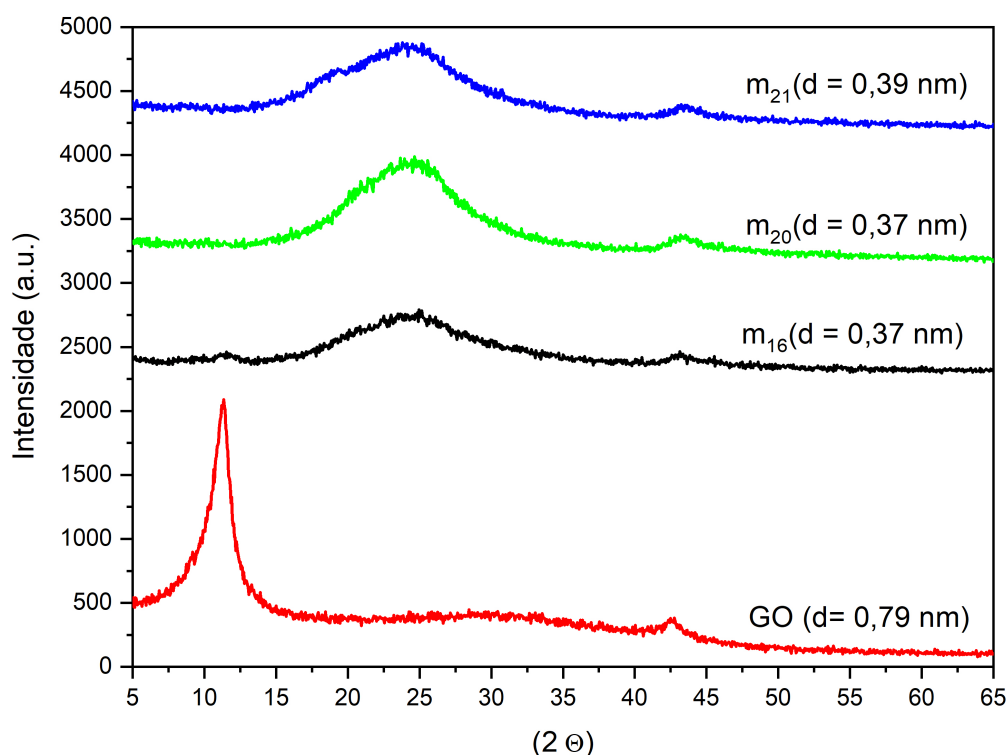


Fonte: autor da dissertação.

5.4 Difração de Raios X

Na Figura 43 é mostrado o difratograma de raios X das amostras de GO e rGOs, onde o pico em $2\theta = 10^\circ$ correspondente ao conjunto de planos GO. Contudo, é possível observar a diferença entre a amostra GO e as amostras de m_{16} , m_{20} e m_{21} , pois a intensidade do pico e os ângulos de deslocamento do ângulo 2θ são deslocados, uma vez que o ângulo está em $2\theta = 25^\circ$, referente à redução do óxido do GO (130), confirmando assim a redução do GO em rGO.

Figura 43 – Difratograma das amostras de rGOs.



Fonte: autor da dissertação.

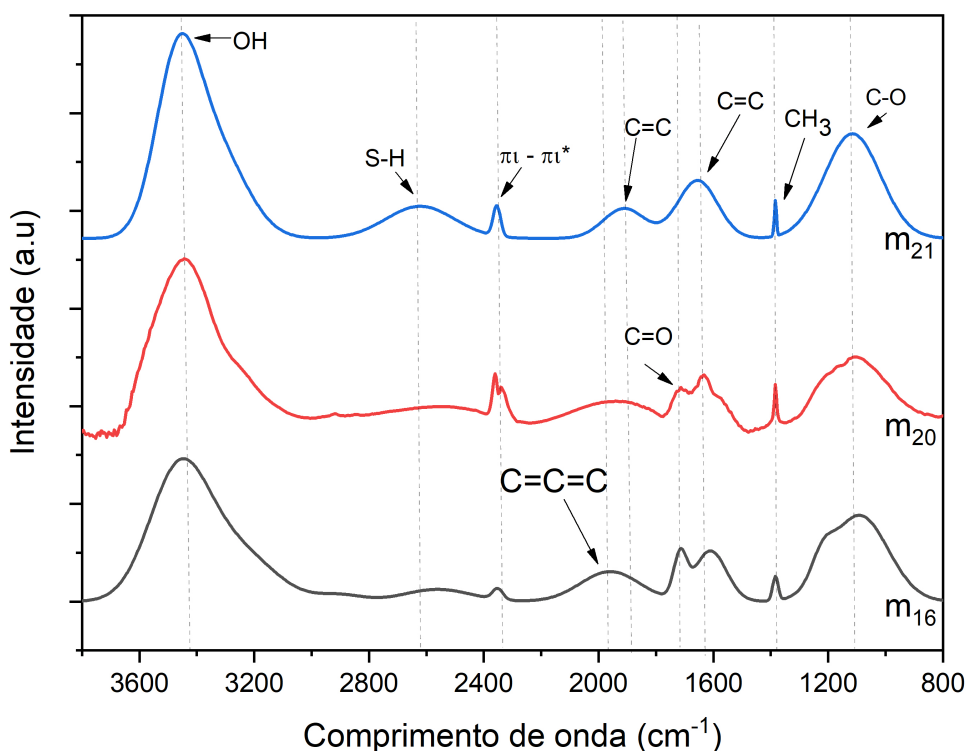
Distâncias entre as camadas eletrônicas (d) na qual a amostra de GO é 7,9 nm, e, depois do tratamento térmico as distâncias d entre as amostras de rGOs estão entre 0,37 e 0,38 nm, esta redução também pode ser observada nos tamanhos de cristalitos que reduziram de 56,7 nm da amostra GO para 10,7 nm (m_{16}), 10,8 nm (m_{20}) e 9,2 nm (m_{21}), foram mostradas na Tabela 4, respectivamente. No entanto, também é observada a redução da quantidade de camadas de 7,2 para 2,9 - 2,4 (131). Esta metodologia (rampas de tratamento, tempo e temperatura) possibilitou o controle de duas e três camadas em todas as amostras, ou seja, o número de camadas cristalinas dos rGOs, diminuíram em relação ao GO. Os resultados mostram que a redução do óxido de grafeno produzido pela tratamento térmico apresenta estrutura de poucas camadas. Portanto, possui maior área

de superfície específica. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores para amostras de óxido de grafeno com redução térmica (132, 133).

5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 44 são apresentados os resultados de FTIR das amostras tratadas termicamente. Os picos em $3454,22\text{ cm}^{-1}$ (OH) nas amostras m_{16} , m_{20} e m_{21} (134), 2620 cm^{-1} (S-H Tiol) da amostra m_{20} ; 2360 cm^{-1} ligação $\pi - \pi^*$ nas três amostras (120), 1961 cm^{-1} C=C=C alenos na amostra m_{21} ; $1956, 71\text{ cm}^{-1}$ alenos na amostra m_{20} (120), $1711,69\text{ cm}^{-1}$ (C=O) de ácidos carboxílicos nas amostras m_{20} e m_{21} (135), $1645,14\text{ cm}^{-1}$ (C=C) em m_{20} e 1634 cm^{-1} (C=C) em m_{16} ; $1604,10\text{ cm}^{-1}$ (C=C) em m_{16} (136); $1384,57\text{ cm}^{-1}$ (CH_3) nas três amostras e $1077,43\text{ cm}^{-1}$ (C-O de álcoois e fenóis) na amostra m_{16} (137).

Figura 44 – Espectros de FTIR das amostras de rGOs.



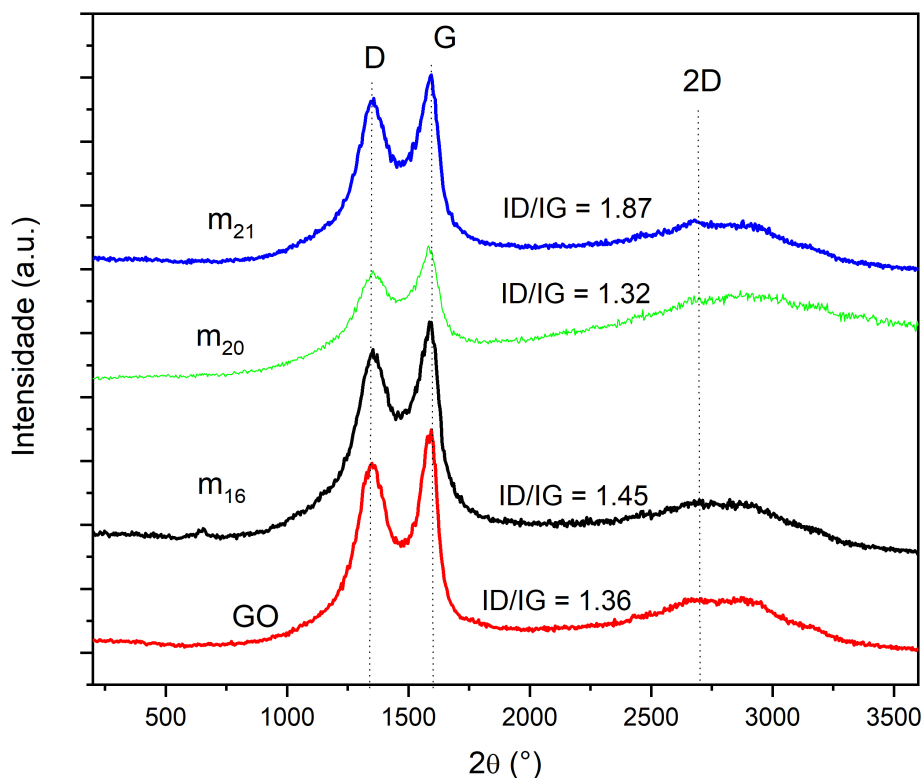
Fonte: autor da dissertação.

5.6 Espectroscopia RAMAN

Após os tratamentos térmicos, as bandas D, G e 2D aparecerem na Figura 45, com intensidade em m_{16} ($1360,06 \text{ cm}^{-1}$; $1576,85 \text{ cm}^{-1}$; $2716,39 \text{ cm}^{-1}$), m_{20} ($1359,05 \text{ cm}^{-1}$; $1580,81 \text{ cm}^{-1}$; $2673,23 \text{ cm}^{-1}$), e amostra de m_{21} ($1347,59 \text{ cm}^{-1}$; $1593,05 \text{ cm}^{-1}$; $2725,13 \text{ cm}^{-1}$) (138, 139). Na Tabela 6, Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9, mostram os respectivos valores das bandas D, G, 2D e as razões ID/IG. O aumento na razão ID/IG (Tabela 9) é atribuído a um aumento no número e/ou o tamanho dos *clusters* sp^2 (140, 141).

O aumento da intensidade da banda D em relação à banda G indica um aumento na quantidade da fase desordenada nos rGOs. A presença de átomos de oxigênio causa um aumento na distância interplanar e mudanças nas características das vibrações na estrutura do material. A razão de intensidade de ambos os picos (ID/IG) é uma medida do grau de desordem e é inversamente proporcional ao tamanho médio dos *clusters* sp^2 (142). Como é visto na Tabela 9, a razão de intensidade ID/IG para rGOs é maior que a do GO (1,36-GO; 1,45- m_{16} , 1,87- m_{21}). Isso sugere que novos (ou mais) domínios grafíticos são formados e o número do *cluster* sp^2 é aumentado, como podemos observar na Tabela 9 (71) após o processo de redução térmica, mostrando a eficiência do processamento.

Figura 45 – Espectros de RAMAN do GO e rGOs.



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 6 – Banda D das amostras de GO e rGOs.

| Material | Posição | Área | Altura | FWHM |
|----------|---------|---------|--------|--------|
| GO | 1364,57 | 99202 | 501,01 | 186,01 |
| m_{16} | 1360,06 | 98050 | 504,22 | 182,67 |
| m_{20} | 1359,21 | 121696 | 690,57 | 165,55 |
| m_{21} | 1347,59 | 68614,7 | 507,78 | 126,94 |

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 7 – Banda G das amostras.

| Material | Posição | Área | Altura | FWHM |
|----------|----------|---------|--------|--------|
| GO | 1579,42 | 73142,9 | 623,85 | 110,14 |
| m_{16} | 11576,85 | 67571,1 | 610,53 | 103,97 |
| m_{20} | 1580,81 | 92333,2 | 855,94 | 101,34 |
| m_{21} | 1593,05 | 36609,9 | 515,00 | 66,78 |

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 8 – Banda 2D das amostras de Go e rGOs.

| Material | Posição | Área | Altura | FWHM |
|----------|---------|---------|--------|--------|
| GO | 2685,62 | 129909 | 145,85 | 836,73 |
| m_{16} | 2716,39 | 117007 | 126,67 | 867,72 |
| m_{20} | 2673,23 | 143763 | 159,37 | 847,42 |
| m_{21} | 2725,13 | 87297,3 | 100,99 | 812,03 |

Fonte: autor da dissertação.

O significado de grandes valores da razão ID/IG geralmente está associado a um aumento do domínio sp^2 nos filmes GO, ou seja, a estrutura aromática dos filmes GO não é completamente restaurada quando ocorre a redução dos grupos funcionais de oxigênio.

Tabela 9 – Razão ID/IG dos espectros de Raman.

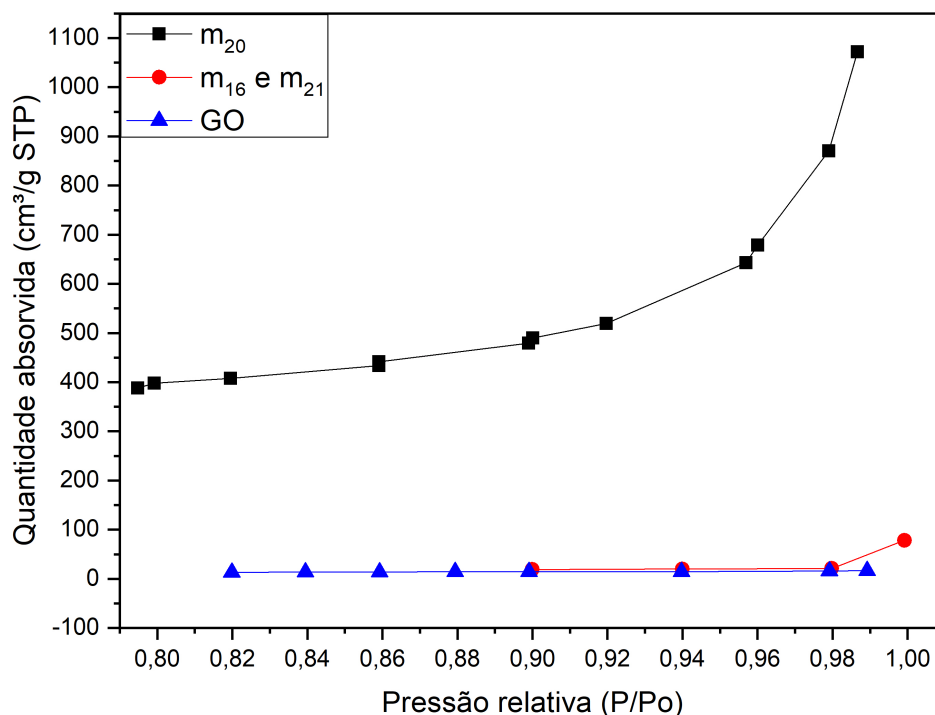
| Material | Área | Altura |
|----------|------|--------|
| GO | 1,36 | 0,80 |
| m_{16} | 1,45 | 0,83 |
| m_{20} | 1,32 | 0,81 |
| m_{21} | 1,87 | 0,98 |

Fonte: Dissertação do Autor.

5.7 Teoria de Adsorção Multimolecular (BET)

Na Figura 46 é mostrado a quantidade adsorvida de nitrogênio na análise em função da Pressão relativa.

Figura 46 – Gráfico de BET das amostras de GO e rGOs.



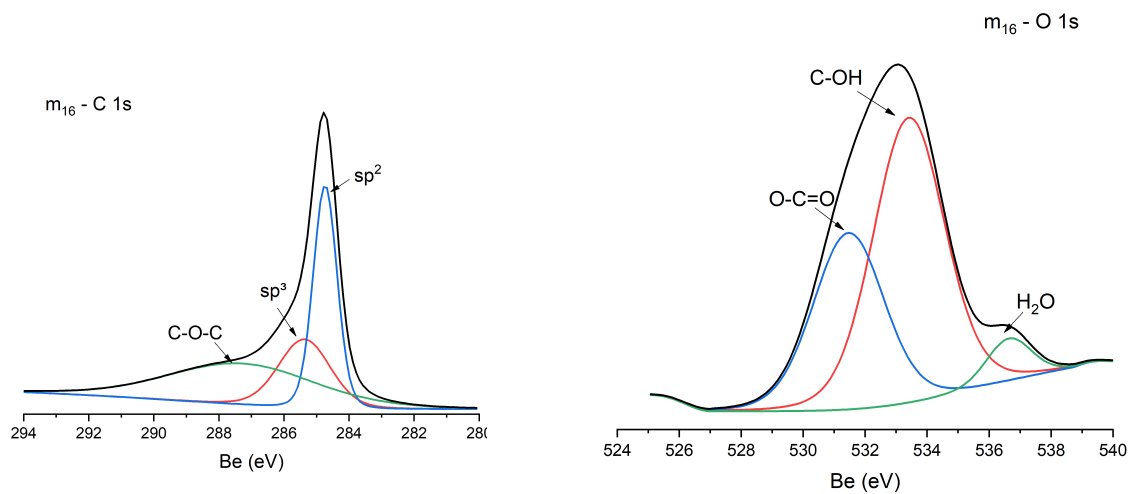
Fonte: autor da dissertação.

Os resultados (Figura 46) mostram as alterações na área da superfície e no diâmetro médio dos poros com o tratamento térmico. As amostras GO apresentaram diâmetro médio dos poros de 45,38 Å e área superficial de 23,06 m²/g. No caso de m₁₆, m₂₀ e m₂₁, essas amostras apresentaram área superficial entre 32,47 - 612,74 m²/g e diâmetro médio dos poros na faixa de 108,21 - 149,54 Å. Na amostra m₂₀ - ocorre micro explosões (95) - possui uma área superficial de 612,74 m²/g e diâmetro médio dos poros de 149,54 Å. A redução explosiva leva a áreas superficiais mais altas, pois a fratura causa liberação precoce de gás que limita o desenvolvimento da pressão interna (95). Essas diferentes áreas de superfície e diâmetros médios dos poros estão intimamente relacionados com a estrutura e o número de camadas das espécies de óxido de grafeno, como também observado na literatura (143).

5.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

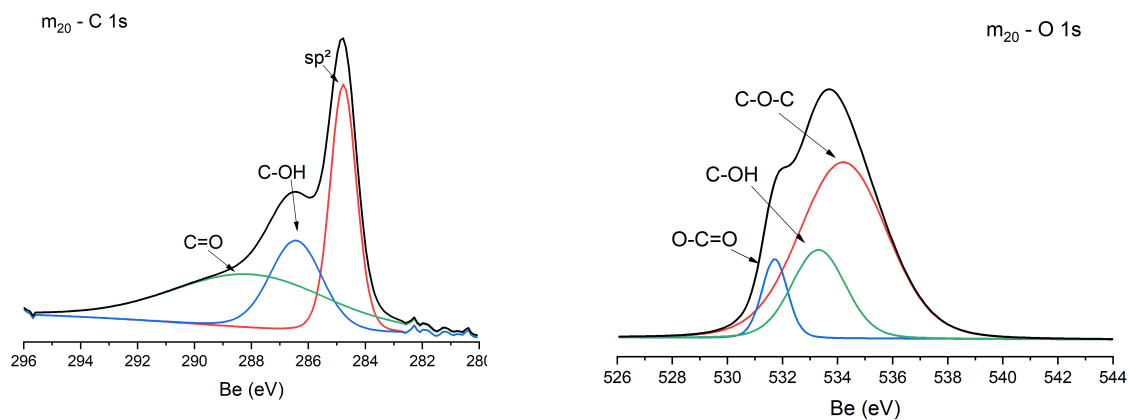
Nas Figura 47, Figura 48 e Figura 49 mostram os espectros XPS nas regiões C1s e O1s das amostras m_{16} , m_{20} e m_{21} . Quando o tratamento térmico foi realizado a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ com três etapas de temperatura (rota para obter m_{21}), a região C 1s apresentou apenas dois componentes diferentes, enquanto três diferentes ligações de carbono foram encontradas na região C 1s do óxido de grafeno (GO). Além disso, foi observado um aumento da porcentagem atômica das ligações de carbono sp^2 nas três amostras de rGO. A Tabela 10 mostra que o tratamento térmico foi eficaz para aumentar a quantidade de ligações duplas carbono-carbono, uma vez que a amostra GO inicial tinha 14,99% e após o tratamento térmico amostras m_{16} , m_{20} e m_{21} com 35,51%, 33,14% e 47,85%. Outro fator foi a redução dos grupos hidroxila (Tabela 11 - regiões O1s) nas rGOs, m_{20} (23,91%) e m_{21} (12,90%), quando comparado ao GO (48,07%). Para as amostras m_{16} e m_{21} , não foi possível eliminar H_2O adsorvido da superfície, mostrando que uma alta taxa de aquecimento não promove a remoção de água durante o tratamento térmico.

Figura 47 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{16} .



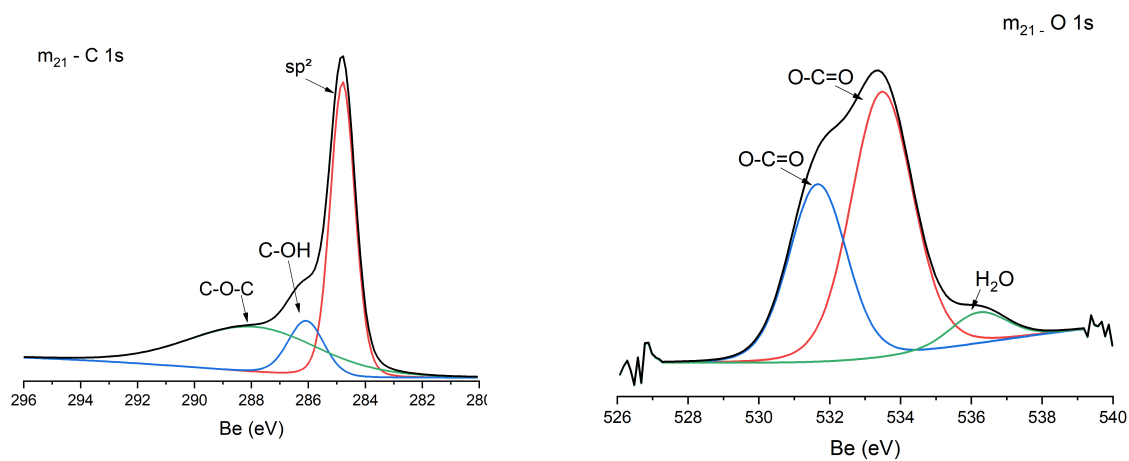
Fonte: autor da dissertação.

Figura 48 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{20} .



Fonte: autor da dissertação.

Figura 49 – Porcentagem Atômica de C 1s e O 1s da amostra de m_{21} .



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 10 – Porcentagem Atômica de C 1s das amostras de GO e rGOs.

| Amostras | C sp^2 | C sp^3 | C-OH | C-O-C | C=O | $\pi - \pi^*$ |
|----------|----------|----------|-------|-------|-------|---------------|
| GO | 14,99 | - | 48,07 | 26,88 | - | 10,06 |
| m_{16} | 35,51 | 33,68 | - | 40,81 | - | - |
| m_{20} | 33,14 | - | 23,91 | - | 42,95 | - |
| m_{21} | 47,85 | - | 12,90 | 39,25 | - | - |

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 11 – Porcentagem Atômica de O 1s das amostras de GO e rGO.

| Amostras | Componentes | | | | |
|----------|-------------|-------|-------|-------|--------|
| | O-C=O | C=O | C-OH | C-O-C | H_2O |
| GO | - | 18,35 | - | 76,62 | 5,03 |
| m_{16} | 35,93 | - | 58,56 | - | 5,50 |
| m_{20} | 9,07 | - | 21,41 | 69,52 | - |
| m_{21} | 36,12 | - | 57,72 | - | 6,15 |

Fonte: autor da dissertação.

5.9 Tamanho médio de partículas - FISHER

As análises realizadas a partir da técnica de caracterização FISHER, mostraram que o rGO, é um material que adicionado como agente na moagem em quantidades pré-determinadas, atua como agente lubrificante entre a liga, o pote de moagem e os corpos moedores, e assim, evitando a soldagem no pó magnético no pote de moagem. Além disso, o rGO proporciona a produção e o manuseio dos pós magnéticos sem atmosfera controlada, o que diminui significativamente o custo e o tempo do processamento desses materiais. A Tabela 12 mostra a variação do diâmetro médio das partículas quando se varia o tempo de moagem.

Tabela 12 – Condições de análise de tamanho médio de grão.

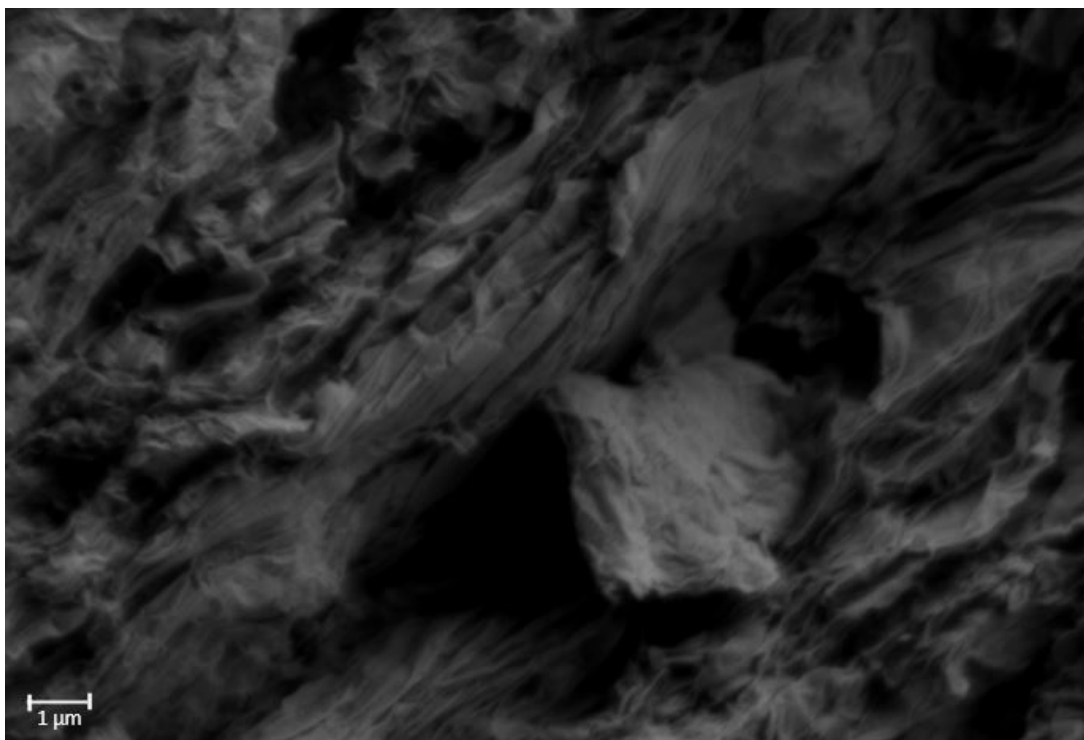
| Tempo de moagem (min) | Pressão (kPa) | Porosidade | Diâmetro médio (μm)(FSSS) |
|-----------------------|---------------|------------|----------------------------------|
| 7 | 10 | 0,53 | 4,8 |
| | 15 | 0,52 | 4,9 |
| 15 | 10 | 0,53 | 3,1 |
| | 15 | 0,52 | 3,2 |
| 30 | 10 | 0,53 | 2,4 |
| | 15 | 0,52 | 2,5 |
| 45 | 10 | 0,53 | 1,7 |
| | 15 | 0,52 | 2,0 |

Fonte: Autor da Dissertação.

5.10 Análise de Microscópio Eletrônico de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

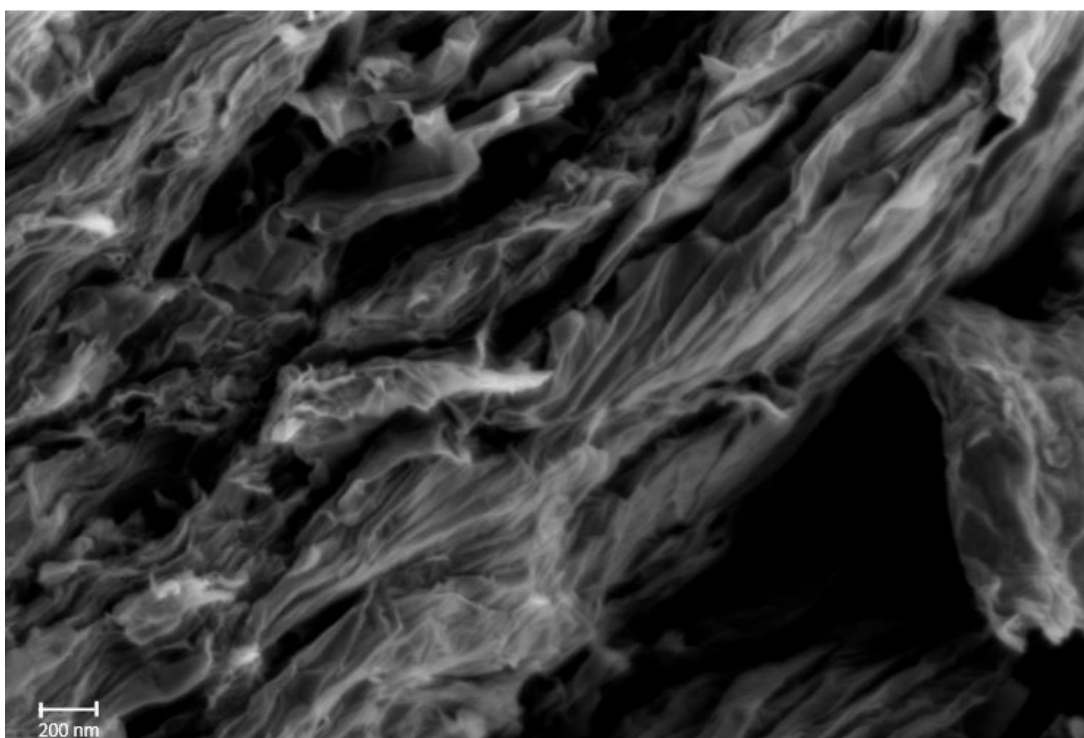
As micrografias das reduções térmicas estão representadas na Figura 50, com um aumento de 45 K e a Figura 51, o aumento de 70 K. Observa-se que amostra de m_{21} é um material formado por placas que estão interligadas e que apresentam rugosidade em sua superfície (144). Após o tratamento térmico o material passou a apresentar uma superfície descontínua e aumento de defeitos, ou seja, a redução térmica mostra que ocorre uma fragmentação do mesmo.

Figura 50 – Micrografia da amostra de m_{21} utilizando o equipamento MEV/Tabletop com aumento de 45 k.



Fonte: Autor da Dissertação.

Figura 51 – Micrografia da amostra de m_{21} utilizando o equipamento MEV/Tabletop com aumento de 70 k

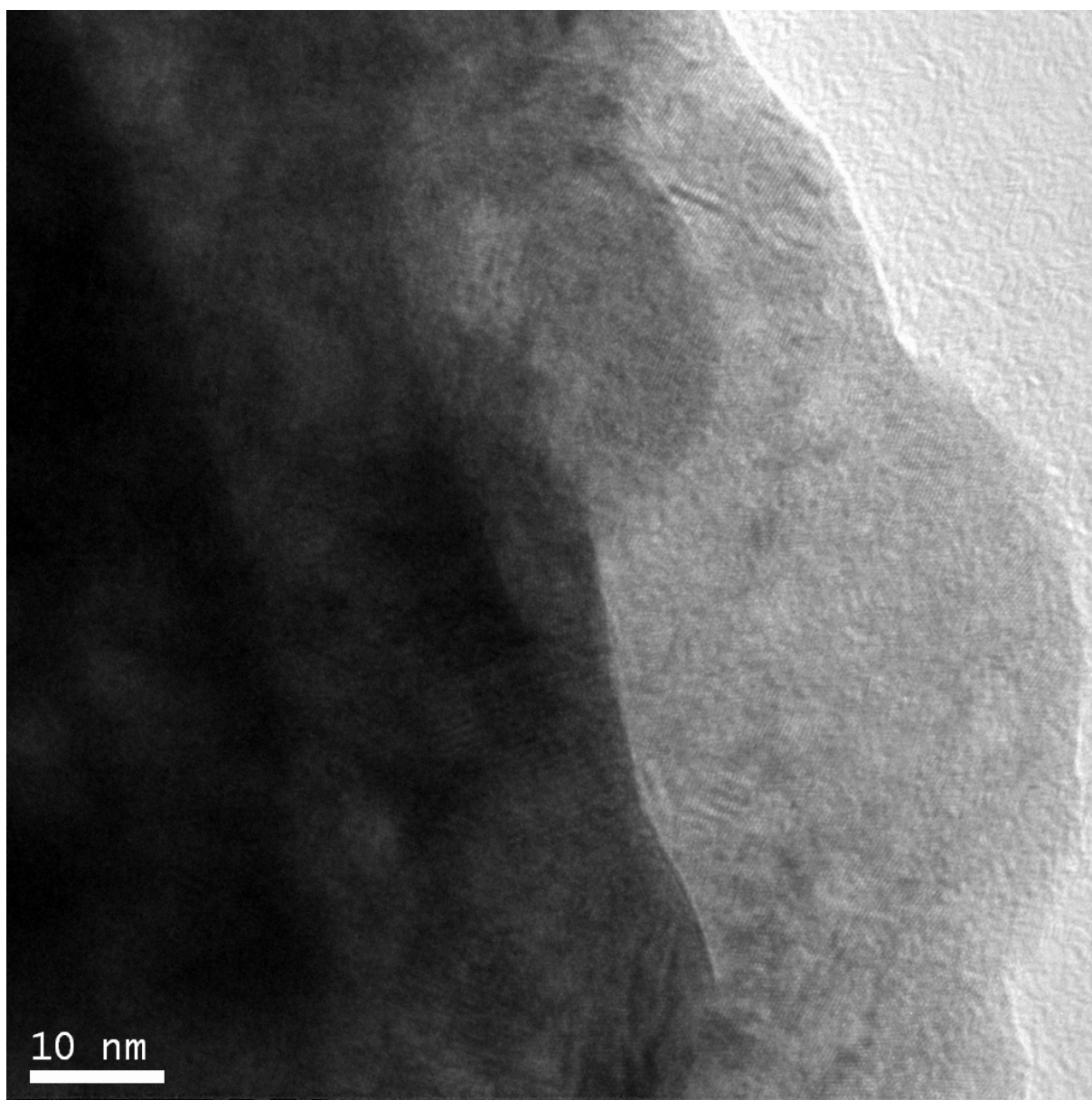


Fonte: Autor da Dissertação.

5.11 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

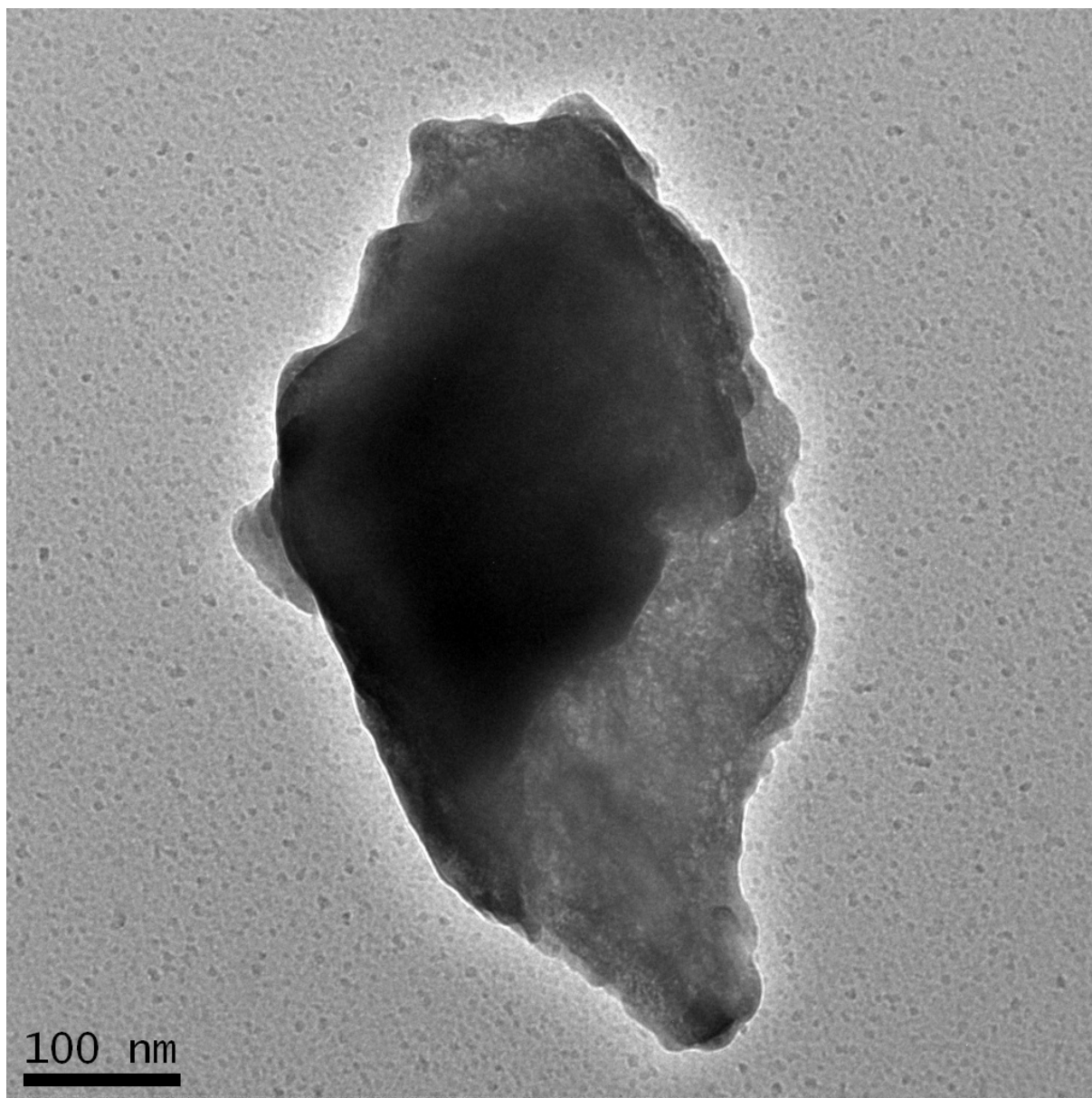
A Figura 52 representa a micrografia obtida em microscopia eletrônica de transmissão de partículas HD resultantes do processo de moagem com rGO. É possível notar diferenças de coloração, ou seja, possui três diferentes colorações, o que significa que existem três camadas de rGO – comprovando os resultados encontrados DRX, na Tabela 4. Este resultado evidencia que o rGO recobriu os pós magnéticos, facilitando o seu manuseio ao ar e sem à necessidade de atmosfera controlada, e assim, controlando sua oxidação, no qual pode ser observado em detalhe na Figura 53.

Figura 52 – MET da aplicação do rGO como protetor de oxidação.



Fonte: Autor da Dissertação.

Figura 53 – MET da aplicação do rGO como protetor de oxidação.



Fonte: Autor da Dissertação.

Para aplicação do rGO como agente de inibição oxidativo, as propriedades físicas das camadas de grafeno podem ser muito sensíveis ao número de camadas (145). O número de camadas e o tamanho do cristal são fundamentais para o entendimento das propriedades, pois a rigidez à flexão de uma camada está relacionada com N^3 , onde N é a quantidade de camadas e para uma única camada a energia é da ordem 1eV (145). Com isso, o estudo na utilização do rGO na utilização no processamento de materiais magnéticos é de grande relevância, pois apresentou uma área superficial entre $32,47 - 612,74 \text{ m}^2/\text{g}$ e pode ser aplicado como material para reduzir a oxidação e diminuir o custo de processamento. A inserção de rGO no processamento de pós TR-Fe-B, gerou o depósito de patente n° : BR 10 2019 016267 8

6 Conclusões

O método desenvolvido de tratamento térmico neste trabalho foi eficiente para reduzir de 7 camadas do GO para 2 à 3 camadas do rGO, como foi observado no DRX. O processo de redução térmica possibilitou alterar o tamanho dos cristalitos, a distância entre as camadas, o número de camadas cristalinas, a área superficial e a composição química. Os espectros Raman e XPS confirmam o aumento no número de carbonos sp^2 em diferentes rotas de redução térmica e a análise BET mostra a possibilidade de controlar a expansão de rGOs a partir dos parâmetros do processo, como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de tratamento. Estes controles foram possíveis por meio dos estudos e aplicações das rampas de aquecimento.

A aplicação em moagem de pós magnético Tr-Fe-B, mostrou-se eficiente para proteger o pó da oxidação, gerando um depósito de patente. Entretanto, serão necessários mais estudos para entender a influência do óxido de grafeno reduzido na moagem, para otimizar a quantidade adicionada ao processo e assim, estabelecer relações para novas aplicações

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para melhora na qualidade dos pós magnéticos durante a moagem e compreender melhor os fenômenos envolvidos no processo de obtenção do rGO, são apresentados abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros.

- Desenvolver um equipamento para aumentar a escala de produção do rGO.
- Estudar os efeitos causados durante a moagem
- Estudar o processo de dispersão do rGO nas ligas.
- Estudar outras ligas e a incorporação do rGO para aplicação nas moagens.
- Estudar a influência do rGO nas ligas

Referências

- 1 CORDER, S. Políticas de inovação tecnológica no brasil: experiência recente e perspectivas. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), 2006. Citado na página 18.
- 2 JESUS, K. de; GUIMARÃES, M. J.; FREIRE, E. Monitoramento tecnológico em grafenos a partir de análises em documentos de patentes. Citado na página 18.
- 3 SILVA, D. M. da et al. Análise de redes de patentes do grafeno. *Revista ESPACIOS/ Vol. 37 (Nº 02) Año 2016*, 2016. Citado na página 18.
- 4 JESUS, K. A. de; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. Análise da cadeia produtiva do grafeno. *Revista ESPACIOS/ Vol. 35 (Nº 12) Año 2014*, 2014. Citado na página 18.
- 5 PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *QUÍMICA*, v. 128, p. 21–27, 2013. Citado na página 18.
- 6 GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2d materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 73, p. 44–126, 2015. Citado na página 18.
- 7 DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 49, n. 49, p. 9336–9344, 2010. Citado na página 18.
- 8 ABNTEX. *The history of graphene*. Disponível em: <<https://graphene-flagship.eu/material/Pages/The-history-of-graphene.aspx>>. Acesso em: 27 dez. 2019. Citado na página 18.
- 9 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 18.
- 10 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Citado na página 18.
- 11 NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005. Citado na página 19.
- 12 HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 11, p. 868, 2010. Citado na página 19.
- 13 ZHU, X. et al. Influence of graphene oxide with different degrees of oxidation on the conductivity of graphene/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) composites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Taylor & Francis, v. 25, n. 11, p. 652–660, 2017. Citado na página 19.

- 14 SOME, S. et al. Highly sensitive and selective gas sensor using hydrophilic and hydrophobic graphenes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1868, 2013. Citado na página 19.
- 15 CHAKRABORTY, M.; HASHMI, M. S. J. Graphene as a material—an overview of its properties and characteristics and development potential for practical applications. Elsevier, 2018. Citado na página 19.
- 16 NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012. Citado na página 19.
- 17 MHAMANE, D. et al. From graphite oxide to highly water dispersible functionalized graphene by single step plant extract-induced deoxygenation. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 8, p. 1990–1996, 2011. Citado na página 19.
- 18 CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 8, p. 3157–3180, 2010. Citado na página 19.
- 19 WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 21, p. 10108–10126, 2013. Citado na página 19.
- 20 CHAE, H. K. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 427, n. 6974, p. 523, 2004. Citado na página 19.
- 21 ZHANG, Y. et al. Graphene enabled all-weather solar cells for electricity harvest from sun and rain. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 34, p. 13235–13241, 2016. Citado na página 19.
- 22 TUČEK, J. et al. Room temperature organic magnets derived from sp³ functionalized graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 14525, 2017. Citado na página 19.
- 23 MIRANDA, V. G.; SILVA, L. G. D. da; LEWENKOPF, C. H. Coulomb charging energy of vacancy-induced states in graphene. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 7, p. 075114, 2016. Citado na página 19.
- 24 YE, M. et al. Metal/graphene oxide batteries. *Carbon*, Elsevier, v. 125, p. 299–307, 2017. Citado na página 19.
- 25 MENDONÇA, M. C. P. et al. Reduced graphene oxide induces transient blood–brain barrier opening: an in vivo study. *Journal of nanobiotechnology*, BioMed Central, v. 13, n. 1, p. 78, 2015. Citado na página 19.
- 26 ABRAHAM, J. et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 6, p. 546, 2017. Citado na página 19.
- 27 NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of graphene oxide and its biomedical applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015. Citado na página 19.

- 28 BYUN, J. Emerging frontiers of graphene in biomedicine. *J. Microbiol. Biotechnol.*, v. 25, n. 2, p. 145–151, 2015. Citado na página 19.
- 29 LOPES, L. U. et al. Otimização da fabricação de ímãs à base de nd-fe-b via processo de moldagem de pós por injeção. 2014. Citado na página 19.
- 30 FIM, R. G. T. *Influência dos parâmetros de processamento na microestrutura e nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes de (Nd, Pr) FeB*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018. Citado na página 19.
- 31 SILVA, M. R. M. d. *Influência de elementos de liga na microestrutura e propriedades magnéticas de ímãs à base de PrFeCoB*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017. Citado na página 19.
- 32 HIDROGÊNIO, O. C. *ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E NA MICROESTRUTURA*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- 33 ABNTEX. *CISION PR Newswire*. Disponível em: <encurtador.com.br/qJTX6>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 20.
- 34 ABNTEX. *Nanowerk*. Disponível em: <<https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 35 ABNTEX. *Research and markets*. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4808204/global-and-china-graphene-industry-report-2019?utm_source=dynamic&utm_medium=GNOM&utm_code=9j9q5b&utm_campaign=1318437+-+World+Graphene+Industry+Report+2019-2025+with+a+Focus+on+the+Chinese+Market+-+Chinese+Graphene+Market+Will+Sustain+Growth+Rates+of+at+Least+50%25+During+2019-2025%2c+Bolstered+by+Policies&utm_exec=joca220gnomd>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 20.
- 36 ABNTEX. *IDTechEx*. Disponível em: <<https://tinyurl.com/y5rmxflm>>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 20.
- 37 JESUS, K. A. de; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. Análise da cadeia produtiva do grafeno. *Revista ESPACIOS/ Vol. 35 (Nº 12) Año 2014*, 2014. Citado na página 21.
- 38 JESUS, K. A. de; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. 2012. Citado na página 21.
- 39 ABNTEX. *FUNDEP*. Disponível em: <<http://www.fundep.ufmg.br/mg-grafeno/>>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 22.
- 40 ABNTEX. *CDTN*. Disponível em: <<http://www.cdtm.br/ultimas-noticias/62-comunicacao/246-minas-gerais-desenvolvera-tecnologia-para-producao-de-grafen>>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 22.
- 41 ABNTEX. *CBMM*. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/negocios/cbmm-fecha-parceria-com-singapura-para-super-baterias-eletricas-com-niobio/>>. Acesso em: 15 de janeiro 2020. Citado na página 22.
- 42 ABNTEX. *Instituto Minere*. Disponível em: <<https://tinyurl.com/y6dwfj8j>>. Acesso em: 16 de janeiro 2020. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

- 43 FILHO, P. C. de S.; SERRA, O. A. et al. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. *Quim. Nova*, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014. Citado na página 24.
- 44 ASSUNÇÃO, F. et al. Usos e aplicações de terras raras no brasil: 2012-2030. *Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, 2013. Citado na página 24.
- 45 ABNTEX. *Rare Earth*. Disponível em: <<https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-reserves-country/>>. Acesso em: 23 de janeiro 2020. Citado na página 24.
- 46 WONG, C. H. A.; PUMERA, M. Electrochemical delamination and chemical etching of chemical vapor deposition graphene: contrasting properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 8, p. 4682–4690, 2016. Citado na página 25.
- 47 ALIVISATOS, A. P. et al. *ACS Nano and Nano Letters, Partners in Leading Nanoscience and Nanotechnology*. [S.l.]: ACS Publications, 2015. Citado na página 25.
- 48 [HTTPS://WWW.AZOM.COM/ARTICLE.ASPX?ARTICLEID=1630](https://www.azom.com/article.aspx?articleid=1630): Azo materials. Acesso em: 8 de abril 2017. Citado na página 25.
- 49 SPAIN, I. L.; UBBELOHDE, A. R.; YOUNG, D. Electronic properties of well oriented graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 262, n. 1128, p. 345–386, 1967. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 50 [HTTP://POCO.COM/PORTALS/0/LITERATURE/SEMICONDUCTOR/IND-109441-0115.PDF](http://poco.com/portals/0/literature/semiconductor/ind-109441-0115.pdf): Site. Acesso em: 13 de março 2017. Citado na página 26.
- 51 OLIVEIRA, I. de et al. Artigo revisão&58; estabilização de suspensões aquosas contendo grafite review article&58; stabilization of graphite-containing aqueous suspensions. *Cerâmica*, Directory of Open Access Journals, v. 46, n. 300, p. 186–195, 2000. Citado na página 26.
- 52 PAVOSKI, G. Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos. 2014. Citado na página 27.
- 53 STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 195, p. 145–154, 2014. Citado na página 27.
- 54 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, JSTOR, v. 149, p. 249–259, 1859. Citado na página 27.
- 55 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898. Citado na página 27.
- 56 HOFMANN, U.; KÖNIG, E. Untersuchungen über graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley Online Library, v. 234, n. 4, p. 311–336, 1937. Citado na página 27.

- 57 HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die säurenatur und die methylierung von graphitoxyd. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 72, n. 4, p. 754–771, 1939. Citado na página 27.
- 58 JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Citado na página 27.
- 59 [HTTPS://HYPESCIENCE.COM/PREMIO-NOBEL-DE-FISICA-GRAFENO/](https://hypescience.com/premio-nobel-de-fisica-grafeno/): Site. Acesso em: 8 de abril 2017. Citado na página 27.
- 60 LIMA, D. B. d. *Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012. Citado na página 27.
- 61 WAN, X.; HUANG, Y.; CHEN, Y. Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and graphene oxide at large scale. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 45, n. 4, p. 598–607, 2012. Citado na página 27.
- 62 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *arXiv preprint cond-mat/0509330*, 2005. Citado na página 27.
- 63 EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013. Citado na página 28.
- 64 ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010. Citado na página 28.
- 65 NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Research, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012. Citado na página 28.
- 66 FARIAS, D. F. Estudos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e do espectro raman de nanoflocos de grafeno oxidados e com defeitos de borda. Citado na página 28.
- 67 ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010. Citado na página 28.
- 68 STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, Elsevier, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007. Citado na página 28.
- 69 STANKOVICH, S. et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, Elsevier, v. 44, n. 15, p. 3342–3347, 2006. Citado na página 28.
- 70 RAFIEE, M. A. *Graphene-based composite materials*. Tese (Doutorado) — Rensselaer Polytechnic Institute, 2011. Citado na página 28.
- 71 KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 66.

- 72 ALUSSAIL, F. *Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Films*. Dissertação (Mestrado) — University of Waterloo, 2015. Citado na página 29.
- 73 LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998. Citado na página 29.
- 74 EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013. Citado na página 29.
- 75 PHYSICS, A. *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960*. [S.l.]: Academic Press, 1961. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.
- 76 YANG, Z.-z. et al. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with cacl₂ as a catalyst. *New Carbon Materials*, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 41–47, 2015. Citado na página 30.
- 77 DING, H. et al. Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin c for rgo–tio₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 584, p. 29–36, 2015. Citado na página 30.
- 78 ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide via l-ascorbic acid. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 7, p. 1112–1114, 2010. Citado na página 30.
- 79 GHORBANI, M.; ABDIZADEH, H.; GOLOBOSTANFARD, M. Reduction of graphene oxide via modified hydrothermal method. *Procedia Materials Science*, Elsevier, v. 11, p. 326–330, 2015. Citado na página 30.
- 80 ABIDEEN, Z. U.; KIM, H. W.; KIM, S. S. An ultra-sensitive hydrogen gas sensor using reduced graphene oxide-loaded zno nanofibers. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 84, p. 15418–15421, 2015. Citado na página 30.
- 81 ANSÓN-CASAOS, A. et al. The effect of gamma-irradiation on few-layered graphene materials. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 301, p. 264–272, 2014. Citado na página 30.
- 82 KWON, S.-N.; JUNG, C.-H.; NA, S.-I. Electron-beam-induced reduced graphene oxide as an alternative hole-transporting interfacial layer for high-performance and reliable polymer solar cells. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 34, p. 67–74, 2016. Citado na página 30.
- 83 MOHAI, M.; BERTÓTI, I. Modification of graphene-oxide surface in nitrogen and argon glow discharge plasma. *Surface and Interface Analysis*, Wiley Online Library, v. 48, n. 7, p. 461–464, 2016. Citado na página 30.
- 84 TOH, S. Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 251, p. 422–434, 2014. Citado na página 30.
- 85 DREWNIAK, S. et al. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 16, n. 1, p. 103, 2016. Citado na página 30.

- 86 CHEN, Y. et al. Ultra-fast self-assembly and stabilization of reactive nanoparticles in reduced graphene oxide films. *Nature communications*, Nature Research, v. 7, 2016. Citado na página 30.
- 87 HUMMEL, R. E. *Understanding materials science: history, properties, applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2004. Citado na página 30.
- 88 JAIN, A. et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials*, AIP, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013. Citado na página 30.
- 89 STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 195, p. 145–154, 2014. Citado na página 30.
- 90 ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Citado na página 30.
- 91 PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *QUÍMICA*, v. 128, p. 21–27, 2013. Citado na página 30.
- 92 GAO, X.; JANG, J.; NAGASE, S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 114, n. 2, p. 832–842, 2009. Citado na página 31.
- 93 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947. Citado na página 31.
- 94 AMORIM, R. G. *Estudo da influência de defeitos estruturais nas propriedades de nanotubos de carbono*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- 95 QIU, Y. et al. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. *Carbon*, Elsevier, v. 72, p. 215–223, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 31, 55, 57 e 68.
- 96 JUNIOR, A. T. R. *Defeitos em nanofitas de Grafeno zigzag*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo. Citado na página 32.
- 97 BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 26–41, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 98 WANG, H. et al. Hysteresis of electronic transport in graphene transistors. *arXiv preprint arXiv:1011.0579*, 2010. Citado na página 33.
- 99 ROGERS, S. P. et al. Slow conductance relaxation in graphene–ferroelectric field-effect transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 13, p. 7542–7548, 2017. Citado na página 33.
- 100 CADORE, A. R. Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno. 2013. Citado na página 33.

- 101 COLUSSI, M. L. Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de gan. *Mestre em física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS*, 2008. Citado na página 33.
- 102 CANTO, B. Fabricação de dispositivos com contato túnel para spintrônica em grafeno. 2014. Citado na página 33.
- 103 YANG, Y. et al. Ree recovery from end-of-life ndfeb permanent magnet scrap: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, Springer, v. 3, n. 1, p. 122–149, 2017. Citado na página 34.
- 104 CONSTANTINIDES, S. Permanent magnets in a changing world market. *Magnetics Magazine*, v. 14, 2016. Citado na página 34.
- 105 CHU, S. *Critical materials strategy*. [S.l.]: DIANE Publishing, 2011. Citado na página 34.
- 106 PATHAK, A. K. et al. High performance nd-fe-b permanent magnets without critical elements. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 668, p. 80–86, 2016. Citado na página 34.
- 107 BINNEMANS, K. et al. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of cleaner production*, Elsevier, v. 51, p. 1–22, 2013. Citado na página 34.
- 108 TAKIISHI, H.; LIMA, L.; FARIA, R. The production of rare-earth-sintered magnets by a low-cost powder technique. *Powder technology*, Elsevier, v. 127, n. 3, p. 223–225, 2002. Citado na página 34.
- 109 TAKIISHI, H. *Estudo da microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e ímãs permanentes de terras raras-metais de transição-boro processados com hidrogênio*. Tese (Doutorado), 2001. Citado na página 34.
- 110 FIM, R. G. T. *Influência dos parâmetros de processamento na microestrutura e nas propriedades magnéticas de ímãs permanentes de (Nd, Pr) FeB*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- 111 HARRIS, I.; JEWELL, G. Rare-earth magnets: properties, processing and applications. In: *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 600–639. Citado na página 38.
- 112 LORYUENYONG, V. et al. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, v. 2013, 2013. Citado na página 43.
- 113 NAMVARI, M. et al. Reduced graphene oxide composites with water soluble copolymers having tailored lower critical solution temperatures and unique tube-like structure. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 44508, 2017. Citado na página 44.
- 114 SOBON, G. et al. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for er-doped passively mode-locked fiber laser. *Optics express*, Optical Society of America, v. 20, n. 17, p. 19463–19473, 2012. Citado na página 44.

- 115 WONG, C. H. A.; PUMERA, M. Electrochemical delamination and chemical etching of chemical vapor deposition graphene: contrasting properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 8, p. 4682–4690, 2016. Citado na página 44.
- 116 ELUYEMI, M. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide thin films deposited by spray pyrolysis method. *Graphene*, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 3, p. 143–154, 2016. Citado na página 45.
- 117 HU, C. et al. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 39–42, 2013. Citado na página 45.
- 118 THAKUR, S.; KARAK, N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 14, p. 5331–5339, 2012. Citado na página 45.
- 119 LU, J. et al. Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acid-grafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 21530, 2016. Citado na página 45.
- 120 DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 65.
- 121 SHIM, S. H. et al. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly (ethylene terephthalate)/graphene composite. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4184–4191, 2012. Citado na página 46.
- 122 JOVANOVIĆ, S. P. et al. Enhancing photoluminescence of graphene quantum dots by thermal annealing of the graphite precursor. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 93, p. 183–193, 2017. Citado na página 46.
- 123 BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 581, 2010. Citado na página 46.
- 124 DREWNIAK, S. et al. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 16, n. 1, p. 103, 2016. Citado na página 46.
- 125 LIU, F. et al. Thermostability, photoluminescence, and electrical properties of reduced graphene oxide–carbon nanotube hybrid materials. *Crystals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 3, n. 1, p. 28–37, 2013. Citado na página 47.
- 126 OSSONON, B. D.; BÉLANGER, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 44, p. 27224–27234, 2017. Citado na página 47.
- 127 NAMVARI, M. et al. Reduced graphene oxide composites with water soluble copolymers having tailored lower critical solution temperatures and unique tube-like structure. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 44508, 2017. Citado na página 47.
- 128 BISTAFA, S. R. *Mecânicas dos Fluidos: Noções e Aplicações*. [S.l.]: Blucher, 2010. Citado na página 50.

- 129 JIN, M. et al. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 27, p. 275402, 2010. Citado na página 57.
- 130 PAVOSKI, G. et al. Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 20, n. 1, p. 53–61, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 64.
- 131 SEKIMOTO, Y. et al. Tuneable pressure effects in graphene oxide layers. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 12159, 2017. Citado na página 64.
- 132 WYPYCH, G. *Graphene: Important Results and Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2019. Citado na página 65.
- 133 SEKIMOTO, Y. et al. Tuneable pressure effects in graphene oxide layers. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 12159, 2017. Citado na página 65.
- 134 SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 6, p. 1679–1682, 2008. Citado na página 65.
- 135 NAMVARI, M. et al. Reduced graphene oxide composites with water soluble copolymers having tailored lower critical solution temperatures and unique tube-like structure. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 44508, 2017. Citado na página 65.
- 136 YANG, B. et al. In situ green synthesis of silver–graphene oxide nanocomposites by using tryptophan as a reducing and stabilizing agent and their application in sers. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 316, p. 22–27, 2014. Citado na página 65.
- 137 OSSONON, B. D.; BÉLANGER, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 44, p. 27224–27234, 2017. Citado na página 65.
- 138 FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006. Citado na página 66.
- 139 WU, J.-B. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018. Citado na página 66.
- 140 GUO, Y. et al. One pot preparation of reduced graphene oxide (rgo) or au (ag) nanoparticle-rgo hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 7, p. 2513–2523, 2012. Citado na página 66.
- 141 AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 5, p. 1853–1860, 2012. Citado na página 66.
- 142 PÉREZ, L. A.; BAJALES, N.; LACCONI, G. I. Raman spectroscopy coupled with afm scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid materials. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 495, p. 143539, 2019. Citado na página 66.

-
- 143 DAI, J.-F. et al. Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites. *Rev. Adv. Mater. Sci*, v. 40, n. 1, p. 60–71, 2015. Citado na página 68.
- 144 CB, S. et al. Análise morfológica-estrutural de óxido de grafeno reduzido produzido por método térmico e químico. Citado na página 72.
- 145 KAULING, A. P. et al. The worldwide graphene flake production. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018. Citado na página 75.

ANEXO A – CBECIMAT 2018



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
04 a 08 de Novembro de 2018 - Foz do Iguaçu - PR - Brasil

CERTIFICADO

I110-001

Certificamos que o trabalho **Caracterização e Tratamento Térmico do Óxido de grafeno para obtenção do Óxido de Grafeno reduzido** de autoria **Filho, j.c.s.; Soares, E.P.; Silva, S.C.; Antunes, R.A.; Venancio, E.C.; Takiishi, H.** foi apresentado por **jorge costa silva filho** no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT) no período de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil



Lúcio V. Benardine

Lúcio V. Benardine

ANEXO B – CBECIMAT 2018



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
04 a 08 de Novembro de 2018 - Foz do Iguaçu - PR - Brasil

CERTIFICADO

IIIId05-002

Certificamos que o trabalho **The influence of the addition of rGO and CNT on the electrochemical properties of the batteries the LaNi-Based Battery Alloys** de autoria **Soares, E.P.; Casini, J.S.; Faria, R.N.; Filho, j.c.s.; Takiishi, H.** foi apresentado por **Julio César Serafim Casini** no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT) no período de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil



Laigudi V. Ramanathan

Laigudi V. Ramanathan

ANEXO C – EMRS 2019



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE-MODIFIED ANATASE TiO₂ PHOTOCATALYSTS GROWN BY MOCVD

Rodrigo T. Bento^{1,2}, Jorge C. Silva Filho¹, Olandir V. Correa¹, Hidetoshi Takiishi¹, Marina F. Pillis¹

¹ - Nuclear and Energy Research Institute (IPEN/CNEN-SP) – USP – São Paulo, SP – Brazil.

² - Universidade São Judas Tadeu - São Paulo, SP – Brazil.

*corresponding author: rodrigo.bento@ipen.br

Introduction

- ❑ Inadequate disposal of industrial waste, such as textile dyes and emerging contaminants, and mismanagement of water resources have caused several environmental hazards.
- ❑ TiO₂ films have been widely used as catalysts in oxidative processes for water treatment by solar energy.
- ❑ However, without the presence of a dopant material, its photocatalytic activity is limited only in the region of ultraviolet radiation (UV), due to its high-energy band gap.
- ❑ Surface modification process of TiO₂ films allows to extend the absorption edge from the UV to the visible light, which results in an increase of the photocatalytic efficiency under visible light or artificial light sources.
- ❑ This research aims to evaluate the effects of TiO₂ surface modification by reduced graphene oxide (rGO) on the morphological and structural characteristics of the photocatalysts.

Experimental Procedure

470 nm thick TiO₂ films were grown on borosilicate substrates, by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique (Fig. 1) at 400 °C. Titanium tetraisopropoxide (TTIP) was used as precursor of titanium and oxygen.

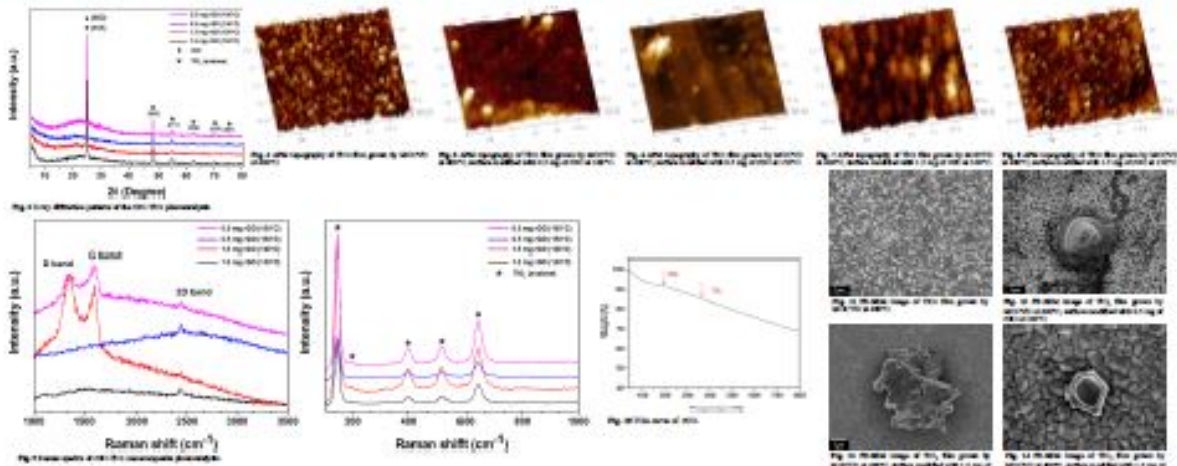


The TiO₂ films obtained were dipped into an alkoxide solution including 0.5 and 1.5 of rGO, and 30 mL isopropanol, ultrasonic-treated at room temperature for 40 min, and then dried in an oven at 100 and 150 °C for 24 h (Fig. 2).



Fig. 1. Schematic representation of the surface modification process (rGO) through metalorganic chemical vapor deposition.

Results and Discussion



Conclusions

rGO-TiO₂ nanocomposites photocatalysts exhibited a good crystallinity, constituted of characteristic peaks correspondent to the anatase crystalline phase. Peaks of graphene (23°-26°) were also found. The films are composed of well-defined grains, without the presence of cracks or pores. The results suggest the influence of the rGO concentration on the morphological characteristics of the catalysts, with a RMS roughness around 4-5 nm - the TiO₂ film have a RMS roughness of 16 nm. The rGO presented a good adhesion on the TiO₂ surface. Increasing rGO concentration, there is significant enhancement in the D band intensity. In addition, decreased FWHM of G band, which reveals an improvement of crystallinity. However, it was observed that the rGO agglomerated in some regions. Besides that, with increasing the process temperature there was the rGO thermal degradation. TGA curve demonstrates the variation of the rGO mass loss when exposed to the heat treatment. It is observed that the concentration of the material will be modified depending on the temperature and time used. Future research will be conducted to better evaluate this behavior.

References
 1. T. Sato, M. Shimada, T. Kato, J. Phys. Chem. B, 106, 10666 (2002).
 2. T. Sato, M. Shimada, T. Kato, J. Phys. Chem. B, 106, 10666 (2002).
 3. T. Sato, M. Shimada, T. Kato, J. Phys. Chem. B, 106, 10666 (2002).



ANEXO D – EUROMAT 2019



Certificate of Attendance

This is to certify that

Jorge Costa

at

Nuclear Energy Research Institute

has attended the

**European Congress and Exhibition
 on Advanced Materials and Processes 2019**

1 - 5 September, 2019 in Stockholm, Sweden

Prof. Nikolaos Michailidis
 Scientific Committee Chair

Prof. Sten Johansson
 Managing Committee Chair

Prof. Lars Nyborg
 Scientific Committee Co-Chair

ANEXO E – Simpósio do ABC 2019

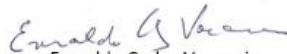
I Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais da Região do Grande ABC

Certificado

A Universidade Federal do ABC, através do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, confere o presente certificado a

Jorge Costa Silva Filho

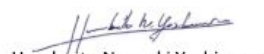
pela **apresentação** do trabalho **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COMO AGENTE DE MOAGEM NA PREPARAÇÃO DE PÓS TR-Fe-B**, na forma de Pôster, durante o I Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais da Região do Grande ABC, realizado no dia 13 de novembro de 2019.


Everaldo Carlos Venancio
Chair

I Simpósio em Ciência e Engenharia de
Materiais da Região do Grande ABC

Realização:




Humberto Naoyuki Yoshimura
Coordenador

Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais – UFABC

Apoio:



ANEXO F – Depósito de patente 2019

| BRASIL | | Acesso à informação | | Participe | | Serviços | | Legislação | | Canais | |
|--|-------------------|---------------------|------------|---|--------------------------------------|----------|--|------------|----------|----------------------------|--|
| Instituto Nacional da Propriedade Industrial Ministério da Economia | | | | | | | | | | | |
| Consulta à Base de Dados do INPI | | | | | | | | | | | |
| » Consultar por: Base Patentes Finalizar Sessão | | | | | | | | | | [Início Ajuda?] 1/1 | |
| Depósito de pedido nacional de Patente | | | | | | | | | | | |
| (21) Nº do Pedido: BR 10 2019 016267 8 | | | | | | | | | | | |
| (22) Data do Depósito: 06/08/2019 | | | | | | | | | | | |
| (43) Data da Publicação: - | | | | | | | | | | | |
| (47) Data da Concessão: - | | | | | | | | | | | |
| (71) Nome do Depositante: COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (BR/RJ) | | | | | | | | | | | |
| Anuidades ? | | | | | | | | | | | |
| Petições ? | | | | | | | | | | | |
| Serviço | Pgo | Protocolo | Data | Imagens | Cliente | | | | Delivery | Data | |
| Serviços | | | | | | | | | | | |
| 206 | ✓ | 870190114334 | 07/11/2019 | - - - | COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR | | | | | - | |
| 206 | ✓ | 870190108154 | 24/10/2019 | - - - | COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR | | | | | - | |
| 200 | ✓ | 870190075731 | 06/08/2019 | - - - | COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR | | | | | - | |
| Anuidade | | | | | | | | | | | |
| Outros | | | | | | | | | | | |
| Publicações ? | | | | | | | | | | | |
| RPI | Data RPI | Despacho | Img | Complemento do Despacho | | | | | | | |
| 2550 | 19/11/2019 | 2.1 | | | | | | | | | |
| 2548 | 05/11/2019 | 2.5 | | | | | | | | | |
| 2544 | 08/10/2019 | 2.5 | | | | | | | | | |
| 2536 | 13/08/2019 | 2.10 | - | - Número de Protocolo '870190075731' em 06/08/2019 15:46 (WB) | | | | | | | |

Dados atualizados até **24/12/2019** - Nº da Revista: **2555**
 Documentos Publicados