



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS (PPGCEM)**

**YGOR MATHEUS PEREIRA DE PAULA**

**SÍNTESE DE NANOPLAQUETAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)  
POR DIFERENTES ROTAS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS CONDUTORAS**

**NATAL  
2024**

YGOR MATHEUS PEREIRA DE PAULA

**SÍNTESE DE NANOPLAQUETAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)  
POR DIFERENTES ROTAS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS CONDUTORAS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Maria Carolina Burgos Costa

NATAL

2024



Esta obra está licenciada com uma licença *Creative Commons* Atribuição 4.0 Internacional. Permite que outros distribuam, remixem, adaptem e desenvolvam seu trabalho, mesmo comercialmente, desde que creditem a você pela criação original. Link dessa licença: [creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode)

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Paula, Ygor Matheus Pereira de.

Síntese de nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido (rGO) por diferentes rotas para aplicação em tintas condutoras / Ygor Matheus Pereira de Paula. - 2024.  
75f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2024.  
Orientação: Profa. Dra. Maria Carolina Burgos Costa.

1. Síntese - Dissertação. 2. GO - Dissertação. 3. rGO - Dissertação. 4. Condutividade elétrica - Dissertação. 5. Tintas condutoras - Dissertação. I. Costa, Maria Carolina Burgos. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621

YGOR MATHEUS PEREIRA DE PAULA

**SÍNTESE DE NANOPLAQUETAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)  
POR DIFERENTES ROTAS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS CONDUTORAS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em ciência e engenharia de materiais.

Aprovada em: 14 / 10 / 2024

BANCA EXAMINADORA

Prof(a). Dr(a). Maria Carolina Burgos Costa  
Orientador(a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof(a). Dr(a). Amanda Melissa Damião Leite  
Membro externo ao programa

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof(a). Dr(a). Késia Karina de Oliveira Souto Silva  
Membro externo ao programa

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof. Dr. Raul Manuel Esteves de Sousa Figueiro  
Membro externo à instituição

UMinho

Dedico este trabalho à minha família, que acima de todos os empecilhos, me apoia e incentiva a ser o melhor profissional que eu possa ser. E aos meus amigos, por todo o suporte durante esta etapa da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente à Capes pelo incentivo financeiro ao trabalho. Agradeço também à minha orientadora por todo apoio, suporte e paciência que necessitei durante toda minha experiência no mestrado. À companhia e auxílio de todos os meus colegas de trabalho no Laboratório de Síntese de Polímeros (LSPol), que me ajudaram a seguir em frente com a pesquisa e, por fim, conseguir entregar um resultado satisfatório de acordo com o esperado.

O grafeno é um material com muitas propriedades que o tornaram um grande interesse acadêmico, uma dessas propriedades vem de sua característica semimetálica, com portadoras livres facilmente induzidas com o *gating* elétrico causando a alteração do seu nível de Fermi e, conseqüentemente, da sua condutividade.

Fiuza, Vinícius Soares

## RESUMO

O grafeno, material bidimensional que apresenta propriedades excelentes, é uma das formas alotrópicas do carbono. O grafite, o precursor que dá origem ao grafeno, é constituído por diversas camadas de carbonos ligados hexagonalmente, onde cada uma destas caracteriza uma folha de grafeno. Separar essas camadas garantiria a obtenção do grafeno e, com este objetivo, a esfoliação química seguida de redução surgiu como método de síntese em larga escala. A obtenção de óxido de grafeno (GO) envolve a inserção de grupos funcionais oxigenados entre as cadeias de grafite, e sua redução remove parcialmente esses grupos, possibilitando a melhora em suas propriedades. O óxido de grafeno reduzido (rGO), produto da redução do material, apresenta propriedades semelhantes ao grafeno e, dentre elas, está a alta condutividade elétrica. As ótimas propriedades do grafeno garantem a este material e seus derivados uma ampla aplicabilidade, principalmente na área de equipamentos eletrônicos e na produção de tintas condutoras. O principal desafio para esta aplicação está relacionado com a dificuldade de produção desses materiais em larga escala e com uma morfologia que favoreça suas propriedades elétricas. Para a aplicação específica de tintas condutoras, a escolha da formulação ideal também é um fator desafiador, devendo-se levar em conta aspectos como qualidade da dispersão do material na base escolhida, propriedades finais obtidas e o custo-benefício relacionado. Neste trabalho, a síntese de GO e nanoplaquetas de rGO foi abordada, tendo sido escolhidos dois métodos de redução para a produção do rGO: redução térmica e redução química utilizando ácido ascórbico como agente redutor. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman foram realizadas, constatando-se a qualidade dos materiais sintetizados por meio de diferentes rotas. Resultados satisfatórios foram obtidos por meio da avaliação do comportamento hidrofílico, da adesão das diferentes composições de tinta ao substrato, e das análises de condutividade elétrica das tintas produzidas com GO e nanoplaquetas de rGO.

Palavras-chave: síntese, GO; rGO; condutividade elétrica; tintas condutoras.

## ABSTRACT

Graphene, a two-dimensional material with excellent properties, is one of the allotropic forms of carbon. Graphite, the precursor that gives rise to graphene, is made up of several layers of hexagonally bonded carbons, each of which characterizes a graphene sheet. Separating these layers would ensure that graphene is obtained and, to this end, chemical exfoliation followed by reduction has emerged as a large-scale synthesis method. Obtaining graphene oxide (GO) involves inserting oxygenated functional groups between the graphite chains, and its reduction partially removes these groups, making it possible to improve its properties. Reduced graphene oxide (rGO), the product of the reduction of the material, has properties similar to graphene and, among them, high electrical conductivity. The excellent properties of graphene guarantee this material and its derivatives wide applicability, especially in the field of electronic equipment and in the production of conductive inks. The main difficulty for this application is related to the difficulty of producing these materials on a large scale and with a morphology that favors their electrical properties. Another difficulty lies in choosing the ideal formulation for a possible conductive ink, evaluating aspects such as the quality of the dispersion of the material in the chosen base, the properties obtained and the related cost-benefit ratio. In this work, the synthesis of GO and nanoplatelets of rGO was addressed, and two reduction methods were chosen, thermal reduction and chemical reduction using ascorbic acid as a reducing agent. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy analyses were carried out, confirming the quality of the materials synthesized using different routes. Satisfactory results were obtained by evaluating the hydrophilic behavior, the adhesion of the different ink compositions to the substrate, and the electrical conductivity analyses of the inks produced with GO and nanoplatelets of rGO.

Keywords: synthesis; GO; rGO; electrical conductivity; conductive inks.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura do grafeno.....	21
Figura 2 –	Formas alotrópicas do carbono: a) Grafeno; b) nanotubo de carbono; c) Fulereo.....	21
Figura 3 –	Separação das camadas de grafeno por meio da inserção de grupos funcionais.....	23
Figura 4 –	Grupos funcionais presentes na estrutura do GO, a) epóxi; b) carboxila; c) carbonila; d) hidroxila.....	25
Figura 5 –	Comparação da banda condutora do GO e rGO.....	26
Figura 6 –	Procedimento de redução do GO para nanoplaquetas de rGO....	27
Figura 7 –	Redução química utilizando ácido ascórbico.....	29
Figura 8 –	Aplicações das nanoplaquetas de rGO.....	30
Figura 9 –	Aplicações das tintas condutoras.....	31
Figura 10--	Metodologia de síntese e caracterização.....	33
Figura 11–	Procedimento de mistura $H_2SO_4$ ; $H_3PO_4$ e grafite.....	34
Figura 12–	Adição de $KMnO_4$ à solução.....	35
Figura 13–	Adição de $H_2O_2$ à solução.....	36
Figura 14–	Procedimento de esfoliação química do grafite.....	36
Figura 15–	Solução antes e depois das lavagens.....	37
Figura 16–	Lavagem e secagem do GO.....	38
Figura 17–	GO após secagem.....	38
Figura 18–	Redução térmica do GO.....	39

Figura 19--	Redução química do GO.....	40
Figura 20--	Preparação dos substratos recobertos com tinta.....	41
Figura 21--	Imagens de MEV a) Grafite, b) GO, c) rGOT, d) rGOQ.....	45
Figura 22--	Difratograma obtido para o grafite.....	47
Figura 23--	Resultados de DRX do GO, rGOT e rGOQ .....	48
Figura 24--	FTIR das amostras sintetizadas.....	50
Figura 25--	Resultado de espectroscopia Raman do grafite.....	52
Figura 26--	Resultado de espectroscopia Raman do GO.....	52
Figura 27--	Resultado de espectroscopia Raman do rGOT.....	53
Figura 28--	Resultado de espectroscopia Raman do rGOQ.....	53
Figura 29--	Resultados de TGA do grafite.....	54
Figura 30--	Resultados de TGA do GO.....	55
Figura 31--	Resultados de TGA do rGOT.....	55
Figura 32--	Resultados de TGA do rGOQ.....	56
Figura 33--	Molhabilidade para as amostras contendo grafite.....	58
Figura 34--	Molhabilidade para as amostras contendo GO.....	58
Figura 35--	Molhabilidade para as mostras contendo rGOT.....	59
Figura 36--	Molhabilidade para as mostras contendo rGOQ.....	60
Figura 37--	Molhabilidade para as amostras contendo apenas os solventes e emulsificantes.....	61
Figura 38--	Quantidade de material (tinta) retirado após a remoção da fita adesiva.....	65
Figura 39--	Sistema para medição da resistência elétrica do material.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação entre possíveis formulações de tintas condutoras.....	32
Tabela 2 --	Composições das tintas condutoras produzidas.....	57
Tabela 3 --	Resultados de molhabilidade.....	62
Tabela 4 --	Resultados de adesão ao substrato.....	64
Tabela 5 --	Resultados dos testes de condutividade elétrica.....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS

©	copyright
@	arroba
®	marca registrada
Ω	Ohms
ρ	resistividade
σ	condutividade elétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Grafeno e a alotropia .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2</b>	<b>Esfoliação química .....</b>	<b>22</b>
3.2.1	Óxido de grafeno (GO) .....	24
<b>3.3</b>	<b>Redução do material.....</b>	<b>26</b>
3.3.1	Redução térmica .....	28
3.3.2	Redução química.....	28
3.3.3	Nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido (rGO).....	29
<b>3.4</b>	<b>Tintas condutoras.....</b>	<b>30</b>
3.4.1	Possíveis formulações para as tintas condutoras.....	32
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes utilizados.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Esfoliação química .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Condições de lavagem .....</b>	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>Redução térmica .....</b>	<b>39</b>
<b>4.5</b>	<b>Redução química .....</b>	<b>39</b>
<b>4.6</b>	<b>Preparação das tintas.....</b>	<b>40</b>

<b>4.7</b>	<b>Metodologia de caracterização.....</b>	<b>42</b>
4.7.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4.7.2	Difratometria de raios-x.....	42
4.7.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	42
4.7.4	Espectroscopia Raman.....	42
4.7.5	Ensaio de termogravimetria.....	43
4.7.6	Ensaio de molhabilidade.....	43
4.7.7	Testes de adesão.....	43
4.7.8	Medição da condutividade elétrica.....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Difratometria de raios-x (DRX) .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>49</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Testes de termogravimetria (TGA).....</b>	<b>54</b>
<b>5.6</b>	<b>Ensaio de molhabilidade.....</b>	<b>56</b>
<b>5.7</b>	<b>Testes de adesão.....</b>	<b>63</b>
<b>5.8</b>	<b>Medição da condutividade elétrica.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A alotropia é um fenômeno bastante comum devido a grande quantidade de materiais descobertos e que são estudados na atualidade, referindo-se à possibilidade de materiais com mesma composição química apresentarem propriedades completamente diferentes. Um exemplo bastante citado quando se fala de alotropia consiste na divergência de características apresentadas entre o grafite e o diamante, ambos compostos apenas pelo elemento carbono, porém a diferença presente em suas estruturas químicas garante a ambos, propriedades e aplicações completamente distintas.

O grafite apresenta em sua estrutura, átomos de carbono ligados em estruturas hexagonais, sendo um material extremamente condutor, tanto elétrico quanto térmico. Quando se observa apenas um plano de sua estrutura, tem-se então um novo material, extremamente promissor devido às excelentes propriedades, conhecido como grafeno. Uma das principais características do grafeno está presente na sua classificação como um material de duas dimensões, uma vez que a espessura de seu plano é irrelevante quando comparada com o comprimento do mesmo. Dessa forma, o grafeno passou a ser um dos materiais mais estudados da atualidade, visto que propriedades como uma resistência mecânica extremamente alta e elevada condutividade elétrica e térmica são apresentadas por este material, garantindo uma vasta aplicabilidade (MARTIS *et al.*, 2022).

Para este e muitos outros trabalhos, a propriedade mais visada na aplicação do grafeno é a condutividade elétrica. Porém, um dos principais desafios quando se trata da síntese de grafeno é a obtenção desse material em larga escala e com propriedades satisfatórias. Assim, diversos métodos de síntese são desenvolvidos continuamente e, dentre eles, está a esfoliação química, cujo objetivo é facilitar a obtenção de planos individuais de grafeno por meio da produção de óxido de grafeno (GO), e posterior redução deste material, sintetizando o óxido de grafeno reduzido (rGO) (YE *et al.*, 2017).

Tendo em vista a alta condutividade apresentada pelo grafeno, a síntese de rGO visa aproximar ao máximo as propriedades do material produzido via rota química, às propriedades do grafeno. Porém, as condições de síntese são critérios fundamentais para a obtenção de resultados favoráveis neste quesito. A esfoliação

química influencia na quantidade de grupos oxigenados inseridos na estrutura do material, e a etapa de redução está interligada com as características finais apresentadas pelas folhas de grafeno, bem como o grau de oxidação restante.

Reduzir o material esfoliado é uma das etapas da síntese de nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido, que pode ser considerada uma das mais importantes no que diz respeito a definição das propriedades finais do material produzido, visto que é a partir dela que a condutividade elétrica do produto é consolidada após a remoção parcial dos grupos funcionais previamente inseridos em sua estrutura e redução do seu *bandgap*.

A aplicação do grafeno no setor eletrônico está crescendo progressivamente, de forma que o investimento em pesquisas envolvendo esta área só tende a aumentar. Desde supercapacitores a tintas condutoras, o grafeno pode ser inserido neste setor industrial. As tintas condutoras, como o próprio nome já diz, são tintas cujo pigmento ou outra partícula inserida em sua composição permite que estas conduzam eletricidade. Assim, o grafeno, sendo um material eletricamente condutor, apresenta excelente potencial para esta aplicação (YE *et al.*, 2017) (RAM; SINGH, 2020).

Tendo em vista o exposto acima, o intuito deste trabalho está na síntese de GO via esfoliação química e posterior redução do material, avaliando diferentes meios de realizá-la. Com o material obtido e devidamente caracterizado, objetiva-se aplicá-lo na produção de uma tinta condutora de matriz polimérica, visando alcançar a melhor formulação possível. Para tal, a condutividade elétrica de tintas contendo nanoplaquetas de rGO, sintetizado em laboratório, será comparada com a condutividade elétrica de tintas contendo GO e grafeno comercial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar GO e nanoplaquetas de rGO, utilizando diferentes rotas de redução (térmica e química), visando a potencial aplicação destes materiais em tintas condutoras.

### 2.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos estão a caracterização dos materiais sintetizados (GO e nanoplaquetas de rGO), por meio de MEV, DRX, FTIR, espectroscopia Raman e TGA, além da produção e caracterização das tintas obtidas com diferentes composições, por meio de ensaios de molhabilidade, testes de adesão ao substrato e medição da respectiva condutividade elétrica.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Grafeno e alotropia

Sabe-se que o estudo e desenvolvimento de novos materiais é de grande interesse para o avanço da ciência e da tecnologia, dessa forma, a pesquisa científica sempre demonstrou interesse pelo estudo de materiais cujas propriedades estão em um patamar acima do que já era esperado. Um desses materiais, o grafeno, atraiu muita atenção desde que foi esfoliado pela primeira vez a partir de grafite, por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004 (RAZAQ *et al.*, 2022).

A promessa do grafeno, uma forma hexagonal bidimensional de carbono elementar, como um material revolucionário, provocou uma enxurrada de pesquisas sobre suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas. O método mais usado para isolar folhas de grafeno, usa fita adesiva para clivar mecanicamente cristais de grafite em plaquetas sucessivamente mais finas (NOVOSELOV, 2004). Além disso, a área da folha de grafeno obtida por este método é limitada pelo tamanho inicial do cristal de grafite. Essas limitações da clivagem micromecânica, juntamente

com a explosão de interesse pelo grafeno em geral, levaram os pesquisadores a criar uma série de métodos alternativos para a síntese de grafeno (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Sabe-se que a alotropia é um fenômeno bastante comum entre os materiais estudados na atualidade e, dentro desta classificação, estão materiais como o diamante, o grafite e o grafeno. A alotropia baseia-se na capacidade de materiais que apresentam a mesma composição química, de possuírem propriedades e características completamente diferentes. Os materiais citados aqui, por exemplo, são compostos apenas pelo elemento carbono, porém as diferenças entre as suas propriedades já são visíveis a olho nu.

De um lado uma joia altamente valiosa, do outro um material comum, utilizado na escrita ou como lubrificante. A resposta para tais diferenças entre o diamante e o grafite está nas suas estruturas químicas. O diamante tem seus átomos de carbono organizados em estruturas cúbicas, já o grafite e o grafeno se organizam em formas hexagonais, cujos planos podem ligar-se entre si. Dessa maneira, com organizações químicas completamente diferentes, as propriedades dos materiais tendem a ser distintas (CASTRO, 2011).

O grafeno consiste em outra forma alotrópica composta pelo elemento carbono. Derivado diretamente do grafite, o grafeno caracteriza-se por apenas um plano de carbonos ligados hexagonalmente, dessa maneira, estudos tratam este material como um produto 2D, assim como visualizado na Figura 1. Essa classificação ocorre devido à disparidade entre as dimensões do grafeno, onde a espessura dos seus planos se torna irrelevante quando comparada com seu comprimento (OLIVEIRA; POLETTO; SEVERO, 2018); (WU; WANG; KOMVOPOULOS, 2020); (FARIA *et al.*, 2018) e (FERRARI *et al.*, 2015).

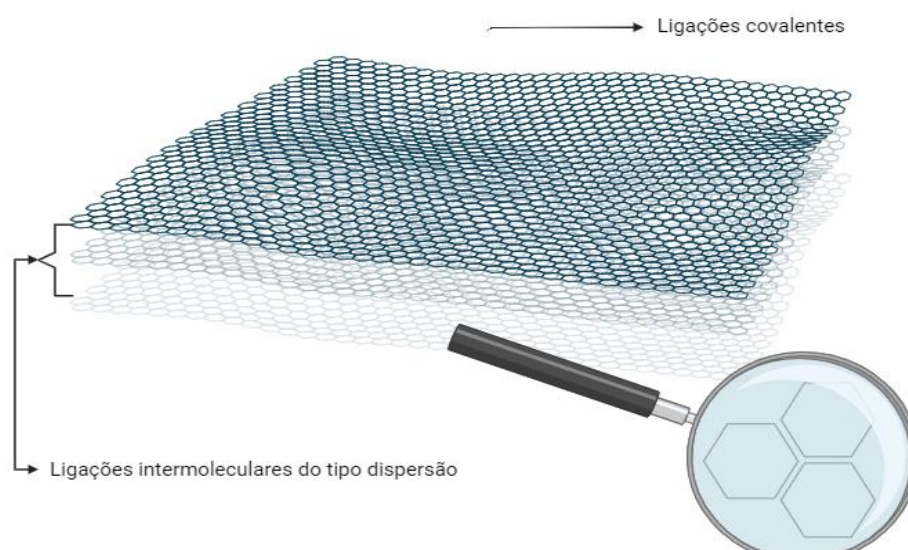


Figura 1. Estrutura do grafeno (Fonte: Autor)

Diante da estrutura descrita, o grafeno possui dois tipos de ligações químicas presentes em sua composição. Os átomos de carbono ligam-se hexagonalmente por meio de ligações covalentes, e seus planos se atraem por meio de ligações do tipo Van der Waals (CASTRO, 2011). Além disso, o grafeno, como plano individual, pode ser moldado em três diferentes formas 0-D, 1-D e 3-D (Figura 2) (KHAN *et al.*, 2016).

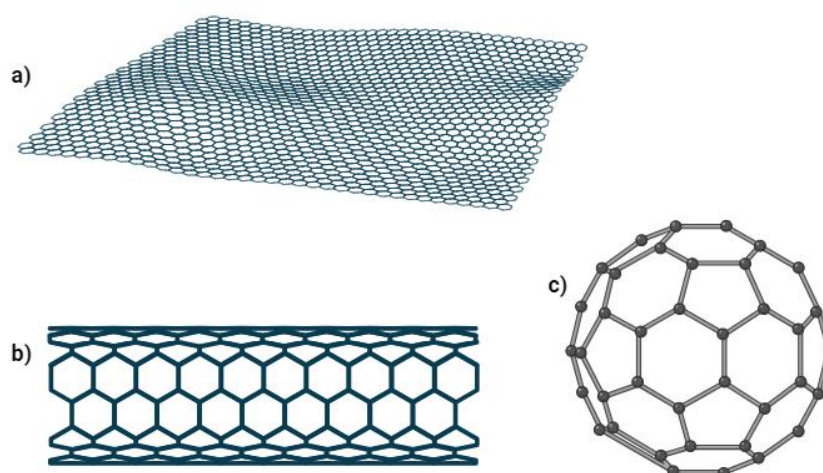


Figura 2. Formas alotrópicas do carbono: a) Grafeno; b) nanotubo de carbono; c) Fullereno (Fonte: autor)

A “energia do grafeno” pode ser utilizada para a produção de baterias de grafeno com capacidade de carga muito melhor do que as baterias de lítio, tradicionalmente usadas. Supercondutores e ímãs de grafeno exibem melhor desempenho do que os materiais usados anteriormente para esses fins. As tintas de grafeno podem trazer uma revolução no campo da eletrônica impressa. Um desenvolvimento muito recente são roupas e sapatos de grafeno. Óculos de grafeno, tintas, elásticos e detectores de doenças estão entre outros materiais à base de grafeno desenvolvidos para uso humano (SATTAR, 2019).

Abordar as propriedades do grafeno é algo que muitos estudiosos estão fazendo em seus trabalhos e pesquisas. Este crescente interesse se dá devido ao excelente potencial que este material apresenta, seja por sua elevada resistência mecânica ou por sua alta condutividade, seja ela térmica ou elétrica. Ao se estudar a condutividade elétrica do grafeno, percebeu-se que este material não possui um *gap* de energia expressivo, dessa maneira sua mobilidade eletrônica é bastante alta, caracterizando-se como um ótimo componente condutor (M. ORLITA; M. POTEMSKI, 2010); (SEGUNDO; VILAR, 2016).

### **3.2 Esfoliação química**

Diante da dificuldade de obtenção do grafeno puro dentro de condições laboratoriais, uma solução encontrada está na implementação do método de esfoliação química. Este procedimento se baseia na inserção de grupos funcionais oxigenados entre as camadas do grafite, com o intuito de separá-las e, com a redução das forças de ligação interplanares, facilitar a obtenção de planos individuais de grafeno, processo ilustrado na Figura 3.

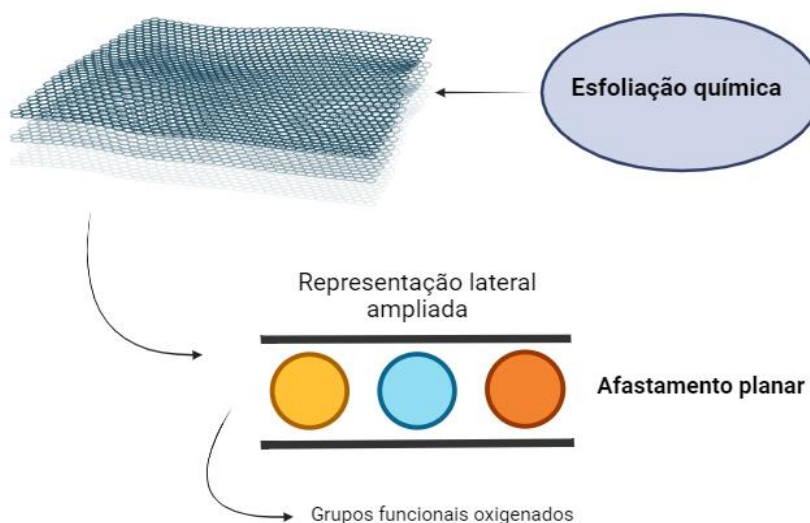


Figura 3. Separação das camadas de grafeno por meio da inserção de grupos funcionais oxigenados (Fonte: adaptado de MOOSA; ABED, 2021)

Diferentes métodos são utilizados para sintetizar grafeno, mas a esfoliação do grafite é considerada a maneira mais simples de produzir grafeno e óxido de grafeno. Em geral, controlar as condições de síntese para alcançar o rendimento ideal, mantendo a estrutura sem defeitos estruturais, camadas finas com o menor tamanho lateral e teor mínimo de oxigênio são os maiores obstáculos experimentados pelos pesquisadores. Cada aplicação requer um modelo específico de grafeno, óxidos de grafeno GO ou até mesmo nanocompósitos utilizando grafeno, dependendo das condições e abordagem de síntese (MOOSA; ABED, 2021).

Essa abordagem vem sendo estudada por diversos pesquisadores e utiliza da ação de vários reagentes ácidos para oxidar o grafite a ser esfoliado. Ácido sulfúrico, ácido fosfórico e permanganato de potássio são alguns dos materiais principais durante esta etapa da síntese, porém, o controle de alguns parâmetros é imprescindível para que a qualidade do material produzido atinja o potencial desejado. Dentre eles, está o fato da técnica ser extremamente exotérmica, fazendo-se necessário o controle da temperatura do procedimento durante sua realização (GOMES; MATSUSHIMA; BALDAN, 2014); (HABTE; AYELE, 2019).

A esfoliação química é um procedimento derivado dos métodos de Hummers e Tour. O primeiro trazia consigo alta nocividade devido a grande quantidade de gases tóxicos liberados durante a sua realização, já o método de Tour, por meio do ajuste

das proporções dos reagentes utilizados, contribuiu para a solução parcial desse problema e garantiu que a técnica possa ser utilizada com índices de impacto reduzidos (HUMMERS; OFFEMAN, 1958); (MARCANO *et al.*, 2010); (SONG *et al.*, 2012). Entretanto, apesar dos danos ocasionados pela síntese terem sido reduzidos, ainda não se pode falar em uma produção livre de impactos. Uma avaliação do ciclo de vida das sínteses de grafeno foi realizada e constatou-se que, mesmo a rota mais limpa apresenta consequências negativas, seja na quantidade de energia necessária ou na ecotoxicidade associada (ARVIDSSON, 2017). Possíveis soluções estão relacionadas com a possibilidade de reutilização de reagentes envolvidos, reduzindo seu índice de descarte ou o desenvolvimento de novas técnicas de síntese.

Ao final da etapa de esfoliação química obtém-se uma forma intermediária do grafeno, o GO. O óxido de grafeno possui propriedades completamente diferentes das do grafite, sua matéria prima, uma vez que há a adição dos grupos funcionais em sua estrutura. Assim, a avaliação das características do GO obtido é de extrema importância para o entendimento mais aprofundado dos materiais produzidos.

### 3.2.1 Óxido de grafeno (GO)

Quando se fala em óxido de grafeno, faz-se referência a uma camada única de óxido de grafite, onde os grupos funcionais se ligam a átomos de carbono hibridizados nas formas  $sp^2$  e  $sp^3$ . Dentre os grupos funcionais existentes podem haver grupos hidroxila (C – OH) e epóxi (C – O – C) no plano basal, e grupos carbonila (C = O) e carboxila (COOH) nas bordas da folha (LERF *et al.*, 1998). Os átomos de carbono  $sp^3$  saturados ligados ao oxigênio fazem do GO um isolante. A estrutura química dos componentes pode ser avaliada por meio da Figura 4 (COMPTON; NGUYEN, 2010); (MOOSA; ABED, 2021).

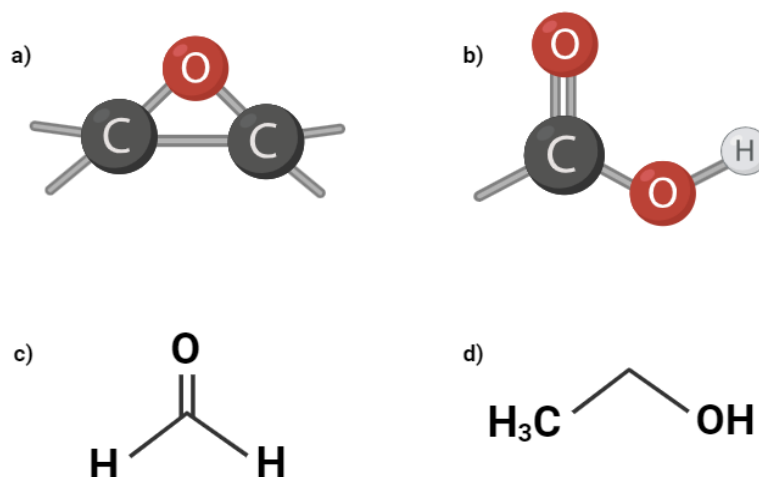


Figura 4. Grupos funcionais presentes na estrutura do GO: a) epóxi; b) carboxila; c) carbonila; d) hidroxila (Fonte: autor)

Após a dissolução em água e em alguns solventes orgânicos, o óxido de grafite esfolia espontaneamente em folhas de GO de camada única. Desta perspectiva, o óxido de grafite a granel pode ser visto como um acúmulo de folhas de GO, já que é diretamente proveniente do grafite, onde suas camadas individuais encontram-se empilhadas entre si. Dessa forma, para que a esfoliação desse material ocorra de maneira satisfatória, os componentes contendo oxigênio devem penetrar entre as camadas, afastando-as e, conseqüentemente, reduzindo as forças de ligação intermoleculares (DIMIEV; TOUR, 2014).

A adição de grupos funcionais na estrutura do grafite permite a obtenção de um material com propriedades bastante diferentes e, a primeira delas seria a perda de hidrofobicidade. A estrutura do GO, devido à presença desses grupos, possibilita a formação de ligações de hidrogênio quando em contato com a água, algo que seria completamente impossível com a utilização de grafite puro. Essa característica garante a este material diversas aplicações que envolvem sua solubilização em água, como por exemplo, tintas condutoras (KHAN; MARIATTI, 2022).

Apesar de algumas vantagens como a facilidade de solubilizar o GO, este material apresenta uma maior instabilidade e maior tensão superficial, impactando negativamente na sua utilização como componente condutor em uma possível tinta (KHAN; MARIATTI, 2022). Além disso, outro fator importante está na redução da

capacidade condutora do material, já que a presença dos grupos funcionais oxigenados reduz diretamente esta propriedade.

A redução da condutividade elétrica apresentada pelo GO pode ser comprovada quando se comparam GO e rGO. O segundo, que será tratado com mais detalhes no tópico 3.3.3, envolve a remoção dos grupos adicionados ao GO e, conseqüentemente, a melhora da caracterização do material final como condutor elétrico. Esse aprimoramento ocorre por meio da diminuição do *bandgap* do rGO, fator este que indica a facilidade com que os elétrons de valência transitam entre as camadas eletrônicas, sendo maior que a do GO, resultando em uma maior condutividade para o rGO (Figura 5) (SHARMA *et al.*, 2021).

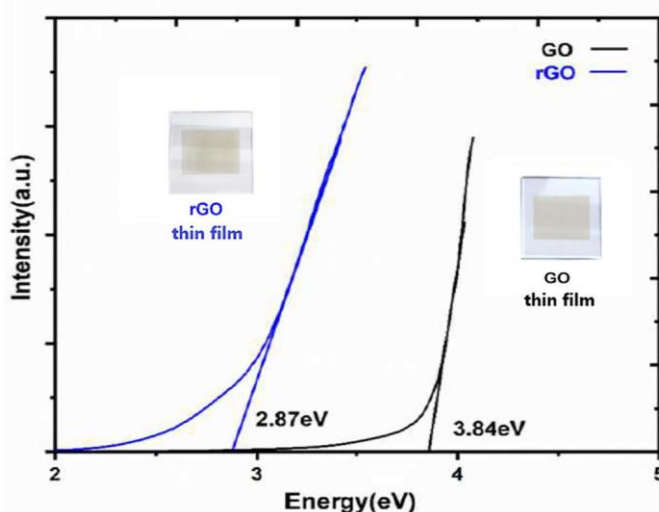


Figura 5. Comparação da banda condutora do GO e do rGO (Fonte: SHARMA *et al.*, 2021)

Diante do exposto, o GO como material semicondutor não representa a melhor opção para a aplicação na produção de uma tinta condutora. A redução deste material possibilita a produção de rGO seja nanoparticulado ou na forma de nanoplaquetas, e dependendo da qualidade do material obtido, o potencial deste como carga condutora é muito grande.

### 3.3 Redução do material

A etapa de redução baseia-se na remoção dos grupos funcionais presentes na composição do óxido de grafeno, com o intuito de obter este material em sua forma

reduzida e, conseqüentemente, “recuperar” propriedades perdidas durante a esfoliação química do grafite, ilustrado pela Figura 6 (SONG *et al.*, 2012).

A condutividade elétrica do grafeno, por ser uma de suas propriedades mais almeçadas, representa uma preocupação constante quando se trabalha com o procedimento de esfoliação química. Dessa maneira, a redução do material esfoliado é imprescindível, de forma que as nanoplaquetas de rGO, quando obtidas em qualidade satisfatória, podem ser aplicadas como carga na produção de diversos tipos de compósitos condutores (VÁZQUEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2019).



Figura 6. Procedimento de redução do GO para nanoplaquetas de rGO (Fonte: autor)

Para confirmar se a redução do material apresentou um resultado satisfatório, algumas técnicas de caracterização são indispensáveis, como por exemplo, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman. A primeira permite verificar a presença dos grupos funcionais oxigenados residuais, enquanto a variação nos picos obtidos através da espectroscopia Raman está relacionada com o retorno da hibridização  $sp^2$  do carbono. Caso os resultados sejam satisfatórios, é possível verificar a eficácia do método de redução utilizado (PHIRI *et al.*, 2018). Tendo isso em vista, diversas técnicas de redução podem ser utilizadas, destacando-se as reduções térmica e química, descritas nos tópicos a seguir.

### 3.3.1 Redução térmica

A redução térmica consiste na remoção abrupta dos componentes de oxigênio presentes no óxido de grafeno. O processo de remoção envolve basicamente a deposição do material em um recipiente aquecido a uma temperatura elevada, de forma que o choque térmico resulte na expulsão de parte dos grupos funcionais existentes (HUSSEIN; SARKAR; KIM, 2016).

O procedimento pode ser realizado em temperaturas mais baixas, como 200 °C, até temperaturas mais elevadas, como 1000 °C. A escolha da temperatura deve ser realizada de forma a priorizar os requisitos necessários, dessa forma, optar por uma temperatura mais baixa significa obter um menor grau de redução do material, porém com propriedades mais conservadas, uma vez que a realização do procedimento em menores temperaturas, ocasiona um menor impacto na estrutura do material (YANG *et al.*, 2009).

Como resultado, obtém-se um pó negro, de granulometria ainda menor que a do GO, cuja estrutura é composta por planos individuais de forma enrugada, devido ao choque térmico a que foram expostos. Com o objetivo de conservar as características estruturais do material, técnicas de redução menos agressivas podem ser utilizadas.

### 3.3.2 Redução química

A redução química é realizada por meio da utilização de agentes químicos. Índices de redução favoráveis já foram obtidos a partir da utilização de hidrazina como agente redutor, porém sua toxicidade resulta na necessidade da busca por rotas menos agressivas de redução para o óxido de grafeno (FURST; BERLO; HOOTON, 1965).

Diversos meios químicos podem ser utilizados e, dentre estes, o ácido ascórbico tem a função de formar ligações químicas com os componentes de oxigênio, removendo-os da sua estrutura, resultando em folhas individuais de óxido de grafeno reduzido, contendo menor concentração de grupos funcionais (Figura 7).

Além de possibilitar a redução do GO, a utilização de ácido ascórbico como agente redutor caracteriza-se como um procedimento ambientalmente correto, pois não envolve componentes tóxicos ao meio ambiente, como ocorre com outros agentes redutores (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2010).

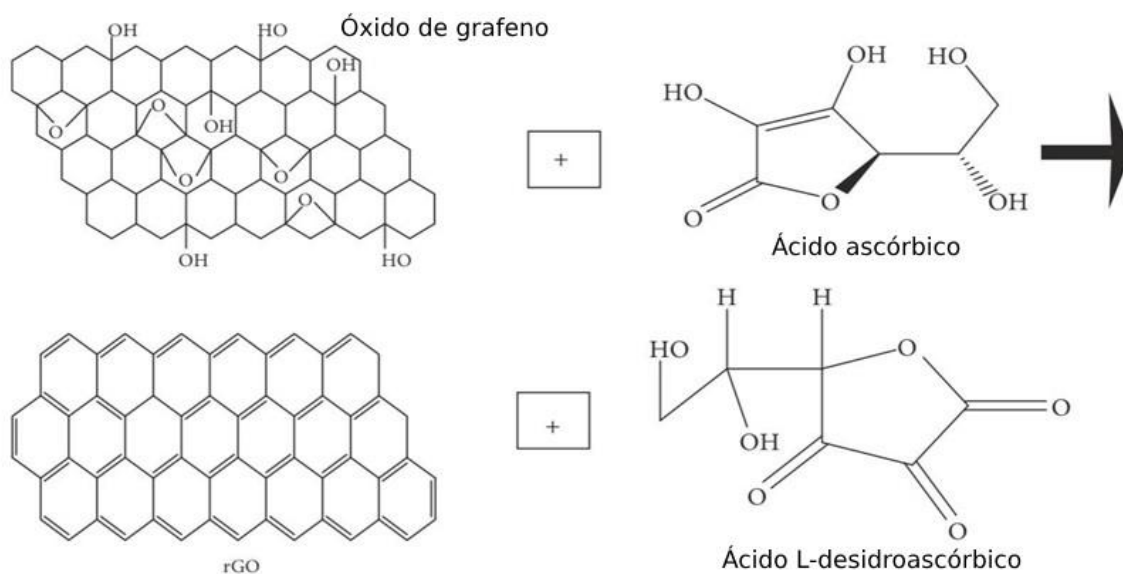


Figura 7. Redução química utilizando ácido ascórbico (Fonte: adaptado de HABTE; AYELE, 2019)

De acordo com Habte (2019), a redução química utilizando ácido ascórbico possibilita a recuperação da conjugação eletrônica do grafeno sintetizado, bem como a redução da distância interplanar, confirmando-se a eficiência do método em produzir um material eletricamente condutor (HABTE; AYELE, 2019).

### 3.3.3 Nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido

As nanoplaquetas de óxido de grafeno reduzido, ou rGO, como são comumente chamadas, é o produto da redução do óxido de grafeno, seja por meio da rota térmica ou química. Vale salientar que, dependendo do mecanismo de redução escolhido, as propriedades das nanoplaquetas produzidas poderão variar, bem como a sua estruturação. Com relação à rota de redução química, optar por diferentes agentes

reduzores também pode impactar de forma diferenciada no material resultante. Da mesma forma, a escolha da temperatura utilizada na redução térmica resulta em materiais com diferentes características, uma vez que a intensidade da temperatura define o grau de redução do material (STANKOVICH *et al.*, 2006); (WANG; ZHI; MÜLLEN, 2008).

As diferentes propriedades que podem ser obtidas por meio da utilização do rGO garantem a este material uma ampla aplicabilidade. Por ser uma das formas mais próximas do grafeno obtida em laboratório, propriedades como condutividade térmica e elétrica tendem a atingir valores aproximados entre estes materiais. A Figura 8 apresenta a gama de aplicações em que nanoplaquetas de rGO podem ser inseridas. É importante destacar que, para aplicação em tintas condutoras, garantir uma boa condutibilidade elétrica do material possibilita a melhoria do desempenho do produto obtido.



Figura 8. Aplicações das nanoplaquetas de rGO (Fonte: adaptado de TARCAN *et al.*, 2020)

### 3.4 Tintas condutoras

Com o avanço das pesquisas envolvendo a área eletrônica, o desenvolvimento de tintas condutoras contendo materiais poliméricos como base vem ganhando cada vez mais espaço, sendo o rGO e suas nanoplaquetas um dos principais reforços

condutores utilizados (FRANCO *et al.*, 2021). Algumas aplicações para as tintas condutoras estão ilustradas na Figura 9.

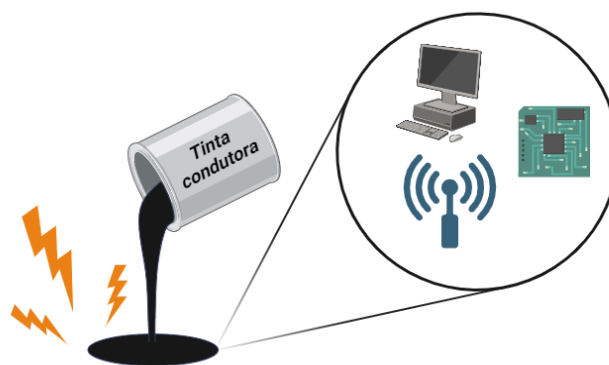


Figura 9. Aplicações das tintas condutoras (Fonte: autor)

Um dos principais desafios relacionados à fabricação dessas tintas está na escolha do reforço condutor a ser utilizado. Materiais metálicos, como por exemplo a prata (Ag), são utilizados para esta aplicação, entretanto, a necessidade e busca por um melhor custo benefício é uma questão constante no meio industrial (SINAR; KNOFF, 2018).

Ao utilizar grafeno na produção das tintas, diversas bases podem ser escolhidas, entre as quais, carboximetilcelulose (CMC), dimetilformamida (DMF) e até mesmo água. Para a escolha da base mais apropriada, requisitos como propriedades mais satisfatórias, impacto ambiental e custo associado estão entre os mais importantes (HTWE; ABDULLAH; MARIATTI, 2021); (KHAN; MARIATTI, 2022); (SINAR; KNOFF, 2018).

Levando em conta o impacto ambiental, o solvente "Dihydrolevoglucosenone (Cireno)" foi desenvolvido visando principalmente a substituição do DMF para esta finalidade. Porém, apesar de garantir uma elevada condutividade elétrica ao produto, seu custo ainda é bastante elevado quando comparado com outros solventes possíveis de serem utilizados (PAN *et al.*, 2018).

Entre as características essenciais que uma tinta condutora precisa apresentar para ser viável em aplicações industriais, estão: baixo custo, alta condutividade e compatibilidade com diversos substratos. Seguindo esses critérios, um dos desafios

encontrados está na escolha adequada do método de caracterização para determinar a condutividade do material obtido (HE *et al.*, 2019).

### 3.4.1 Possíveis formulações para as tintas condutoras

Considerando o DMF com auxílio do etanol como surfactante, uma condutividade elétrica de 88 S/m foi obtida, utilizando também o GO como corpo condutor em sua composição. Na Tabela 1, uma comparação das vantagens e desvantagens das diferentes composições foi realizada para avaliar o melhor sistema a ser escolhido (HTWE; ABDULLAH; MARIATTI, 2021).

Utilizar água e lignina alcalina como surfactante garantiria um menor impacto ambiental e condutividade elétrica de aproximadamente 833 S/m, utilizando GO como componente condutor. Dessa forma, utilizar as nanoplaquetas de rGO ao invés de GO, teoricamente garantiria uma melhor condutividade elétrica, caso os defeitos apresentados na estrutura das nanoplaquetas não fossem consideráveis (KHAN; MARIATTI, 2022).

Diante da busca por formulações que ocasionam menos impactos ambientais, diversos surfactantes já foram estudados. Goma arábica (GA), polivinilpirrolidona (PVP) e dodecil sulfato de sódio (SDS), são alguns desses materiais, responsáveis por melhorar a dispersão do grafeno em água e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade da tinta produzida (HTWE; MARIATTI, 2021).

Tabela 1. Comparação entre possíveis formulações de tintas condutoras

Composição	Custo	Danos ambientais	Condutividade (GO)
1. DMF / Etanol	Baixo	Alto	Alta
2. Água / DMF	Baixo	Alto	Alta
3. Água / Lignina Alcalina	Alto	Baixo	Alta
4. Água / Etanol	Baixo	Baixo	Baixa
5. Água / Goma arábica	Baixo	Não disponível	Baixa
6. Água / SDS	Alto	Alto	Baixa
7. Água / PVP	Alto	Não disponível	Alta

Analisando as possíveis formulações explícitas na Tabela 1, e associando informações como danos ambientais associados, o custo necessário para produzir a tinta, a disponibilidade dos reagentes utilizados e a condutividade elétrica resultante, as formulações foram avaliadas e definidas de acordo com o explicitado no início do tópico 4.5.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 10 detalha todas as etapas de síntese e caracterização realizadas neste trabalho. As setas na cor laranja representam a rota de redução térmica, e as setas na cor verde correspondem à rota de redução química. Por fim, as setas azuis mostram as etapas de preparação e análise das tintas condutoras.

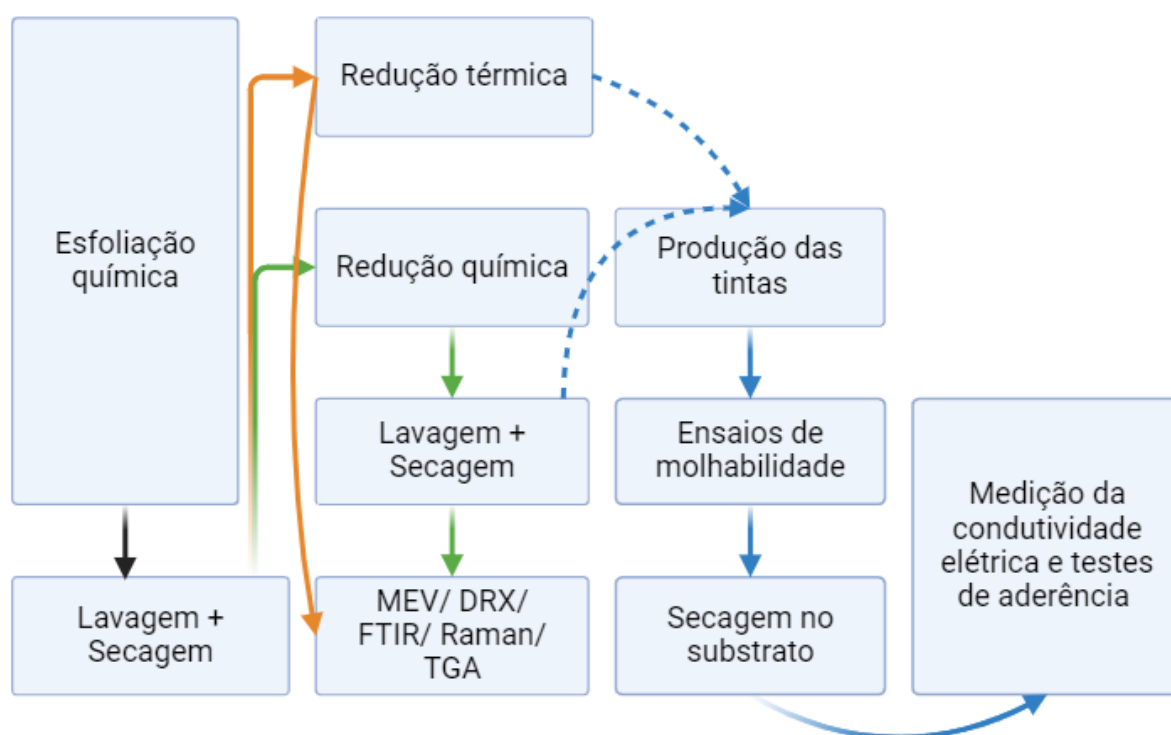


Figura 10. Metodologia de síntese e caracterização (Fonte: autor)

##### 4.1 Reagentes utilizados

Álcool etílico absoluto – P.A. 99,5% ACS – Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Ácido L-Ascórbico – P.A. - NEON

Ácido clorídrico – P.A. 37% - CRQ Respeito

Ácido fosfórico – P.A. - Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Ácido Sulfúrico – P.A. ACS - NEON

Grafite em pó - P. A. – Sigma Aldrich

Permanganato de potássio – P.A. 99% - CRQ Respeito

Peróxido de hidrogênio – P.A. 35% ASC - Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

## 4.2 Esfoliação química

As etapas de esfoliação química e redução térmica foram baseadas nos trabalhos de Emiru e Ayele (2017), Hussein, Sarkar e Kim (2016), Konios et al. (2014) e Monti et al. (2013).

O procedimento inicial para a síntese de GO consiste na esfoliação química. Para isso, o grafite (1,2 g) foi adicionado à solução ácida composta pela mistura de 192,6 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e 21,4 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), sob agitação magnética, durante 30 minutos (Figura 11).

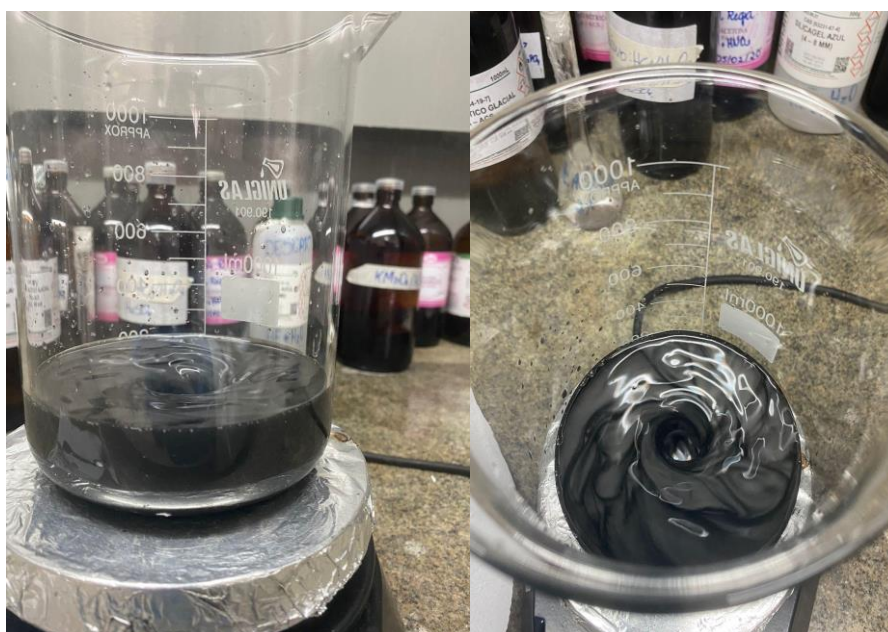


Figura 11. Procedimento de mistura (Fonte: autor)

Após a adição do grafite na solução, esta foi submetida a um banho de gelo, visando manter a temperatura da reação controlada à  $40^{\circ}C$  e evitar o seu aumento brusco devido ao caráter altamente exotérmico do sistema.

Em seguida, 8,6 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) foi adicionado à mistura ainda em banho de gelo, mantendo-se o equilíbrio térmico até o final da síntese (Figura 12). Uma característica importante desta etapa é a mudança de coloração do sistema, que passa de preto para uma solução escura-esverdeada, sendo um aspecto visual importante para averiguar a eficiência do procedimento. Atingido o equilíbrio térmico, a mistura foi deixada sob agitação por um período de 6 h.



Figura 12. Adição de  $\text{KMnO}_4$  à solução (Fonte: autor)

Após o período de 6 horas, 500 ml de água deionizada foi adicionada com o objetivo de terminar a reação. Em seguida, 30 ml de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi adicionado e, mais uma vez, foi possível observar a mudança de coloração da solução após alguns segundos de agitação, dessa vez para um tom marrom amarelado (Figura 13).



Figura 13. Adição de  $H_2O_2$  à solução (Fonte: autor)

O próximo passo foi a adição de 400 ml de ácido clorídrico (HCl), agitando-se a mistura durante 1h30min. Ao término deste tempo, a solução foi deixada para decantação por aproximadamente 15 h. Após esta etapa, a lavagem do material decantado foi realizada. Este procedimento está detalhado na Figura 14.

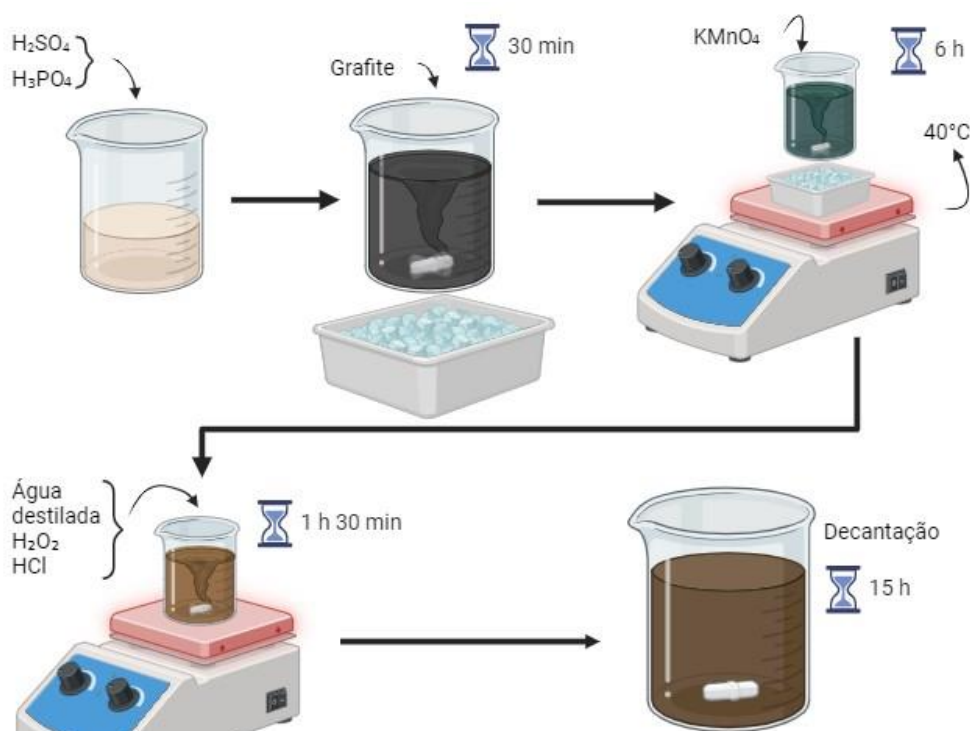


Figura 14. Procedimento de esfoliação química do grafite (Fonte: autor)

### 4.3 Condições de Lavagem

A lavagem do material produzido tem como objetivo aumentar o seu pH até aproximadamente 5, visando a estabilização não só do GO, mas principalmente do rGO, já que sua estabilidade cresce proporcionalmente com o aumento do pH (CHOWDHURY *et al.*, 2015). Assim, o sobrenadante da solução foi descartado de acordo com a coleta especializada para agentes tóxicos, e água deionizada foi adicionada sob agitação magnética. A primeira medição do pH resultou em aproximadamente zero, uma vez que a solução estava muito ácida, tendo sido necessária sua centrifugação para renovar a água adicionada e, dessa forma, aumentar gradativamente o pH da mistura. A Figura 15 mostra a mudança de coloração da solução antes e após as lavagens.

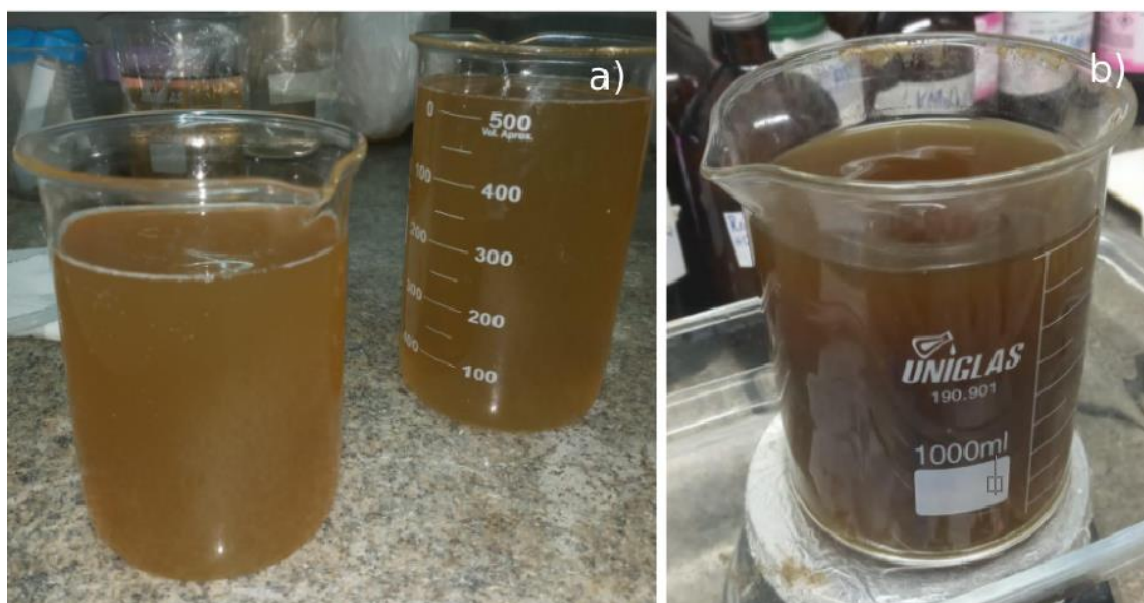


Figura 15. Solução a) antes da lavagem; b) após as lavagens (Fonte: autor)

Seguindo esse procedimento, aproximadamente 4 (quatro) lavagens foram realizadas até que o pH medisse aproximadamente 5 (cinco). Como o pH da água utilizada (água deionizada) também era 5, não seria possível neutralizar ainda mais a solução. Dessa forma, o excesso de água foi removido e o produto foi colocado em placas de petri para posterior secagem. O procedimento realizado está ilustrado na Figura 16.

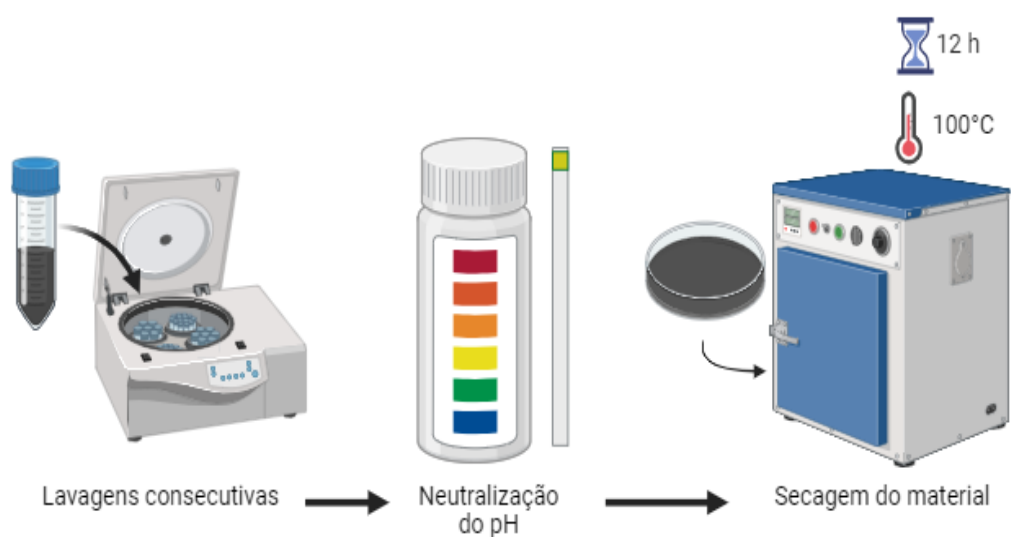


Figura 16. Procedimento de lavagem e secagem do GO (Fonte: autor)

As placas de petri foram cobertas por papel alumínio com pequenos furos para viabilizar o escape do ar. A secagem foi então realizada em uma estufa a 100 °C, durante 12 h, obtendo-se uma fina camada de GO (Figura 17), que foi raspada e macerada. Após a obtenção do GO, uma parte seguiu para caracterização e o restante foi separado para a etapa de redução.



Figura 17. GO após secagem (Fonte: autor)

#### 4.4 Redução térmica

A redução térmica realizada envolveu a utilização de uma fonte de calor para a remoção dos grupos oxigenados existentes no material. A manta de aquecimento foi colocada a 250 °C e, ao se atingir o equilíbrio térmico, o material foi então adicionado e deixado no recipiente até o seu resfriamento.

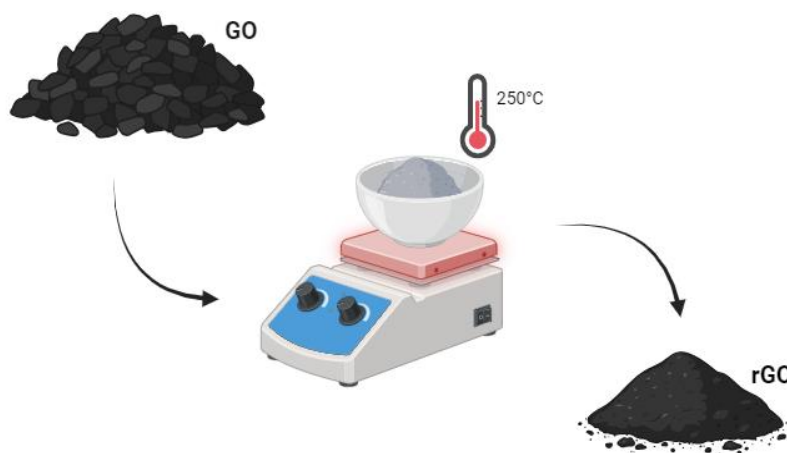


Figura 18. Redução térmica do GO (Fonte: autor)

Como consiste em um procedimento abrupto devido ao choque térmico sofrido pelo material e, devido à sua leveza, é necessário que o sistema seja rapidamente recoberto para que o material não escape ao encostar na região aquecida. O choque térmico ocasiona a remoção parcial dos grupos oxigenados, possibilitando a formação de nanoplaquetas de rGO (Figura 18), um material em pó de coloração mais escura que o GO e área superficial ainda maior.

#### 4.5 Redução química

O procedimento de redução química foi realizado com base no trabalho de (HABTE; AYELE, 2019), utilizando ácido ascórbico como agente redutor. Inicialmente, o GO foi disperso em água deionizada, sob agitação magnética, a uma concentração de 400 mg de GO por 400 ml de água. Posteriormente, 4 g de ácido ascórbico foi

adicionado, e a solução foi então agitada durante 30 min a 60 °C. Em seguida, o sobrenadante foi removido com o auxílio de centrifugação e, após sua remoção, o dobro de volume de peróxido de hidrogênio (800 ml), foi adicionado ao material, e este foi submetido a agitação nas mesmas condições utilizadas anteriormente. Finalizado o procedimento, o material seguiu para o processo de lavagem utilizando água deionizada e etanol, visando o aumento do pH da solução. Após 4 lavagens (Figura 19), o produto foi seco em estufa, a 120 °C, durante 24 horas.

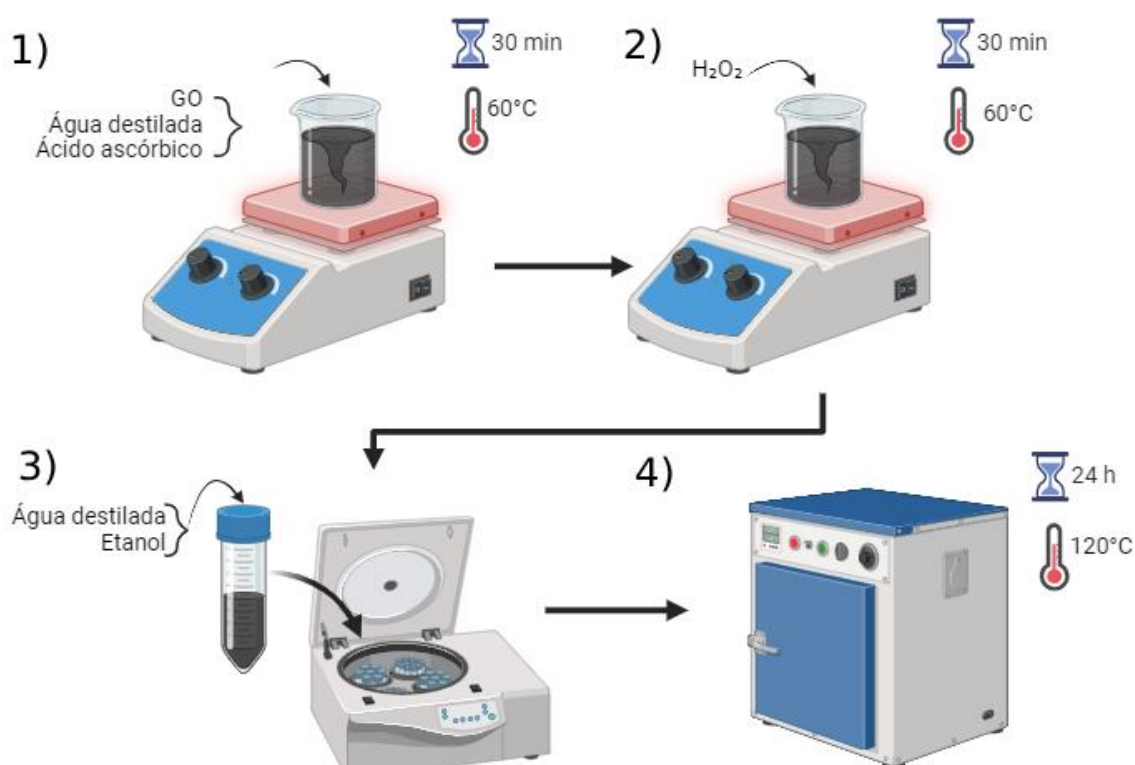


Figura 19. Redução química do GO: 1) Mistura de GO, água deionizada e ácido ascórbico; 2) Adição de peróxido de hidrogênio; 3) Lavagem do material com etanol; 4) Secagem (Fonte: autor)

#### 4.6 Preparação das tintas

Após a comparação entre as vantagens e desvantagens de cada uma das formulações disponíveis, as soluções 1, 2, 4, 5 e 7 foram escolhidas com intuito comparativo para verificar se os métodos de redução escolhidos e as respectivas composições, resultarão em diferenças significativas nas propriedades das tintas produzidas.

As tintas foram preparadas utilizando formulações contendo uma proporção de 50:50 vol% para os casos em que dois solventes foram utilizados, e 0.3 wt% de surfactante nas formulações em que apenas água deionizada foi utilizada como solvente. Com relação ao percentual de partículas condutoras, cada amostra recebeu 0.5 wt% de seu componente destinado. Esta etapa experimental foi baseada nas informações fornecidas por alguns trabalhos da literatura (HTWE; MARIATTI, 2021) e (HTWE; ABDULLAH; MARIATTI, 2022).

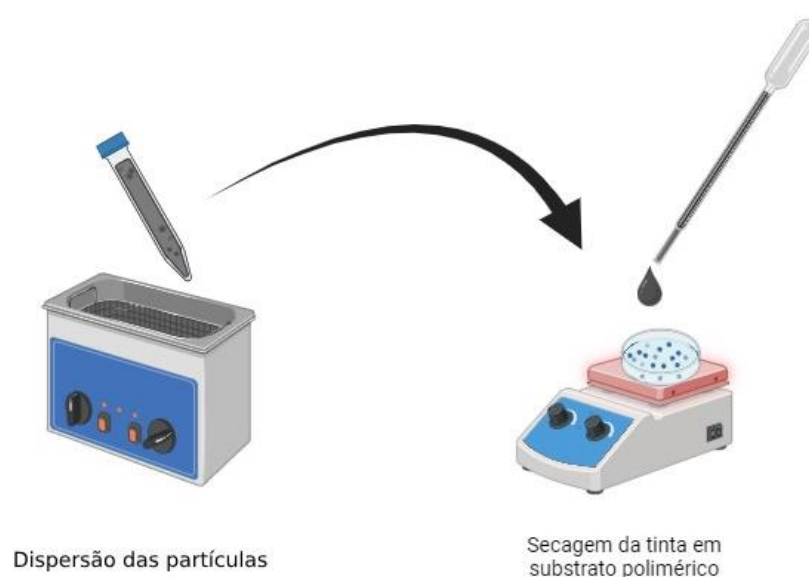


Figura 20. Preparação dos substratos recobertos com tinta (Fonte: autor)

A preparação envolve um processo simples e rápido, no qual os solventes, o surfactante e o componente condutor foram adicionados em tubos *falcon* e a dispersão dos materiais foi realizada utilizando um banho ultrassônico da Embrasol, modelo LS-3D-3/X, durante 20 minutos. Após essa etapa, as tintas foram reservadas e seguiram para os testes de molhamento e tensão superficial, detalhados no tópico 4.6.5.

Realizados os testes, duas camadas de tinta foram aplicadas, por meio da técnica de *drop casting*, em substratos poliméricos isolantes (filmes individuais de polietileno tereftalato (PET), polietileno (PE) e acetato de vinila (EVA), com dimensões de 2,0 cm x 1,8 cm), passando posteriormente pela etapa de secagem (Figura 20), que foi realizada a 80 °C durante 15 minutos.

## 4.7 Metodologia de caracterização

### 4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de MEV foram realizadas por meio do equipamento SEM-FEG, Zeiss (Supra 35 VP), visando avaliar a morfologia do GO e rGO sintetizados, assim como a eficácia na separação e obtenção de camadas individuais de grafeno. Foram utilizadas ampliações variadas entre 250 e 20.000 vezes.

### 4.7.2 Difractometria de raios-x

Análises de DRX foram realizadas utilizando o equipamento *Shimadzu XRD-6000*, com intervalo de análise entre 5° e 60° em rotina rápida (5° por minuto), visando avaliar o afastamento e reaproximação dos planos presentes nas amostras selecionadas a partir da lei de Bragg (Equação 1). Os resultados foram plotados utilizando o *software origin*, versão 2018.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

### 4.7.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Análises de FTIR foram realizadas por transmitância para caracterizar o GO e rGO sintetizados, utilizando o intervalo de número de onda de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. O equipamento utilizado foi da *PerkinElmer*, modelo *Frontier*, e os resultados obtidos foram analisados por meio do *software origin*.

### 4.7.4 Espectroscopia Raman

Os materiais sintetizados foram analisados por espectroscopia Raman, utilizando o equipamento WITec alpha300R Access confocal Raman Microscope, DPSS laser system, com laser verde à 532 nanômetros.

#### 4.7.5 Ensaio de termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram realizados para as amostras de grafite, GO, rGOT e rGOQ, utilizando o aparelho de modelo Q50 da *TA Instruments*, sob uma atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, variando da temperatura ambiente até 1000 °C, possibilitando a avaliação da estabilidade térmica das amostras.

#### 4.7.6 Ensaio de molhabilidade

Para caracterização das tintas produzidas, ensaios de molhabilidade foram realizados. Para tal, foram usadas seringas descartáveis de 1 ml, da marca EMBRAMAC, ligadas ao tensiômetro por meio de acessos venosos do modelo 25G do fabricante GLOMED. O tensiômetro foi fabricado pela *Attention* e o modelo utilizado foi o *Theta Optical Tensiometer*. Gráficos contendo o tempo de estabilização e o respectivo ângulo de contato entre a solução preparada e o substrato escolhido foram obtidos para cada uma das amostras.

#### 4.7.7 Testes de adesão

Os testes de adesão foram realizados com o intuito de verificar a adesão das tintas aos seus respectivos substratos. Para tal, uma fita adesiva de empacotamento 3M de polipropileno da marca Scotch foi utilizada, tendo sido depositada sobre as amostras de tinta após sua secagem no substrato, com sua face adesiva em contato com o sistema a ser avaliado. Após a adesão completa, a fita adesiva foi removida e a quantidade de material que permaneceu aderido foi avaliado qualitativamente para definir as amostras de tinta que apresentaram melhor e pior adesão ao substrato polimérico.

#### 4.7.8 Medição da condutividade elétrica das tintas produzidas

A resistência elétrica das tintas foi medida por meio de um multímetro fabricado pela BRASFORT, modelo 8522, tendo suas ponteiros posicionadas no espaço livre

entre os fios de cobre, sem que houvesse contato entre estes. A partir da medição da resistência elétrica do material, a resistividade do sistema pôde ser calculada a partir da Equação 2, onde **R** representa a resistência elétrica medida em Ohms ( $\Omega$ ), **A** a área da seção transversal do material ( $m^2$ ), **L** o comprimento do material (m) e  **$\rho$**  a resistividade do sistema ( $\Omega * m$ ). A condutividade elétrica ( $S * m$ ), é matematicamente o inverso da resistividade. Seguindo esse raciocínio, a Equação 3 fornece o procedimento utilizado para definir a capacidade condutora do material estudado.

$$\rho = \frac{R * A}{L} \quad \text{(Equação 2)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{(Equação 3)}$$

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem referente à estrutura do grafite (Figura 21A) mostra o empilhamento de camadas de maneira bastante ordenada, como esperado para este material. Após as etapas de síntese realizadas, espera-se separar estas camadas, obtendo-se um material com características e propriedades semelhantes às do grafeno (NEHA *et al.*, 2012).

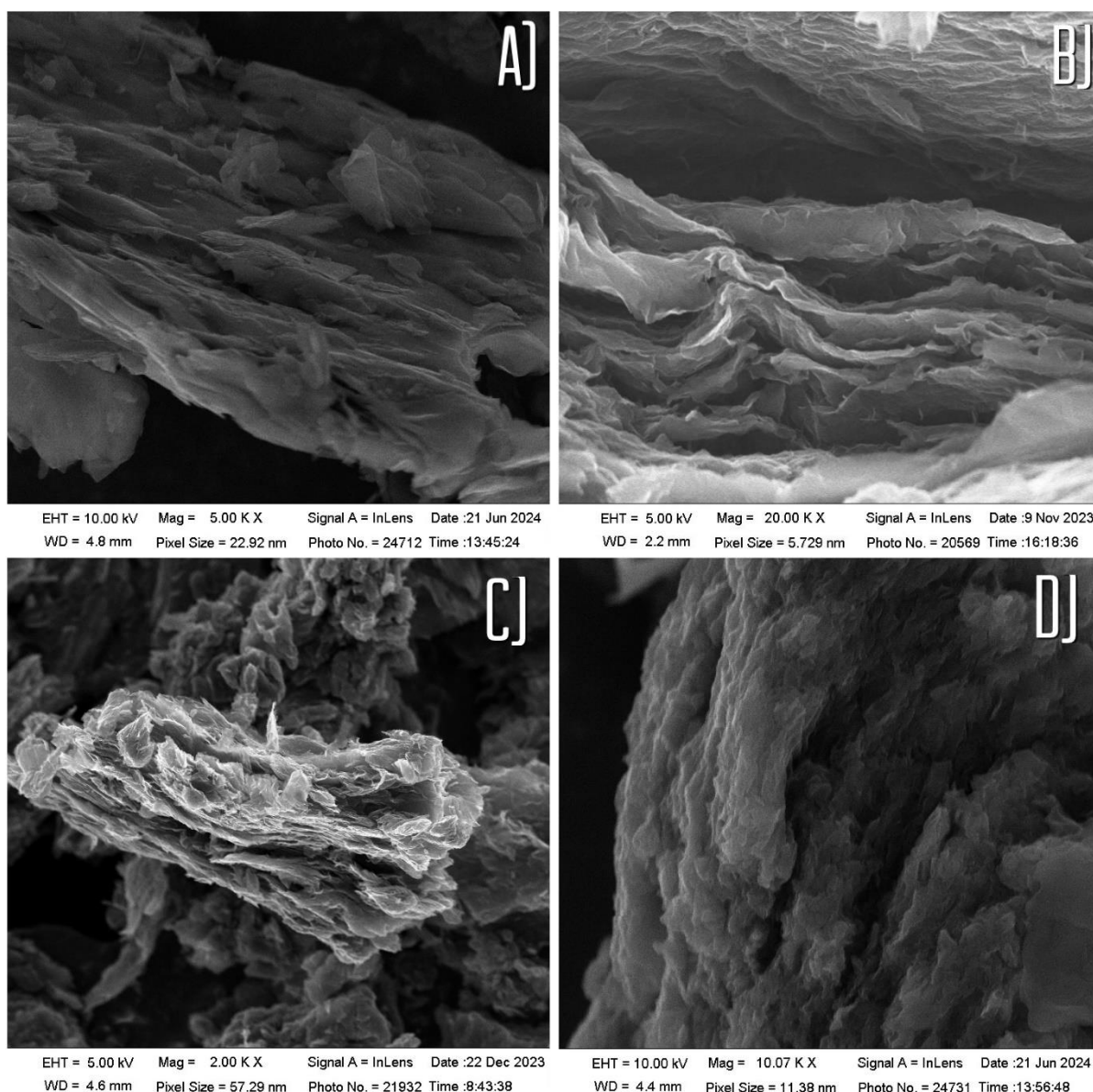


Figura 21. Imagens de MEV a) Grafite, b) GO, c) rGOT, d) rGOQ (Fonte: autor)

A imagem obtida por meio das análises de MEV do óxido de grafeno (Figura 21b), mostra que, após as etapas de síntese para obtenção do GO, houve esfoliação satisfatória na estrutura do material original, garantindo o afastamento das camadas originárias do grafite e, conseqüentemente, a viabilização da obtenção de folhas individuais de grafeno após posterior redução. Pode-se perceber claramente na imagem ampliada que, apesar da morfologia irregular do material, a separação das camadas de grafeno ocorreu de forma bastante sutil, perceptível apenas em escala nanométrica.

Ao reduzir o material, é esperada a remoção parcial dos grupos oxigenados que foram inseridos na etapa anterior e, conseqüentemente, a obtenção de camadas individuais de grafeno, possibilitando a recuperação de propriedades perdidas com a oxidação, como a condutividade.

A redução térmica do GO é tida como sendo um procedimento muito abrupto, e que pode, além de exercer seu propósito, prejudicar a estrutura química do material, rompendo ligações intramoleculares e removendo os átomos de carbono do seu arranjo tradicional.

Realizada a redução térmica do material, obtiveram-se nanoplaquetas de rGO em forma de grânulos pontudos, de coloração ainda mais escura, característica bastante comum quando utilizado este método (Figura 21c). Pode-se perceber, por meio das imagens, que a estrutura do rGO formado apresenta-se corrugada e, dessa forma, suas propriedades devem ser avaliadas por meio de outros métodos de caracterização, como FTIR e DRX, para comprovar a eficiência do método de redução utilizado.

Para as nanoplaquetas de rGO obtidas por meio da redução química utilizando ácido ascórbico, a morfologia do produto obtido mostrou-se similar ao rGO térmico. Após a maceração do material (Figura 21d), a sua estrutura em grânulos também tornou possível a verificação das camadas individuais de grafeno, onde a transparência evidente (aspecto translúcido apresentado principalmente nas extremidades do material), caracteriza um menor empilhamento de folhas. Este fator leva a crer que tanto a redução do material foi realizada com maior efetividade, quanto suas propriedades condutoras tenderão a se aproximar ainda mais do grafeno puro.

## 5.2 Difratomia de raios-x (DRX)

Para avaliar o afastamento interplanar do material após os procedimentos de síntese realizados, a caracterização de difratometria de raios-x (DRX) foi realizada. A partir dos resultados da amostra de grafite (Figura 22), cujo pico referente ao plano (002) apresenta-se em aproximadamente  $2\theta = 26,5^\circ$ , e da amostra de GO (Figura 23), pode-se observar que o pico característico para o GO está em torno de  $2\theta = 11^\circ$ , possuindo afastamento interplanar de aproximadamente 0,4036 nm, de acordo com a lei de Bragg (Equação 1). Um fator importante a ser analisado na Figura 22, é a pureza

da matéria-prima utilizada no estudo, sendo visível a inexistência de outros picos, além do pico característico do grafite, caracterizando-o como um material de elevada pureza, garantindo a eficiência da síntese (KADARI; MAKHLOUF, 2022).

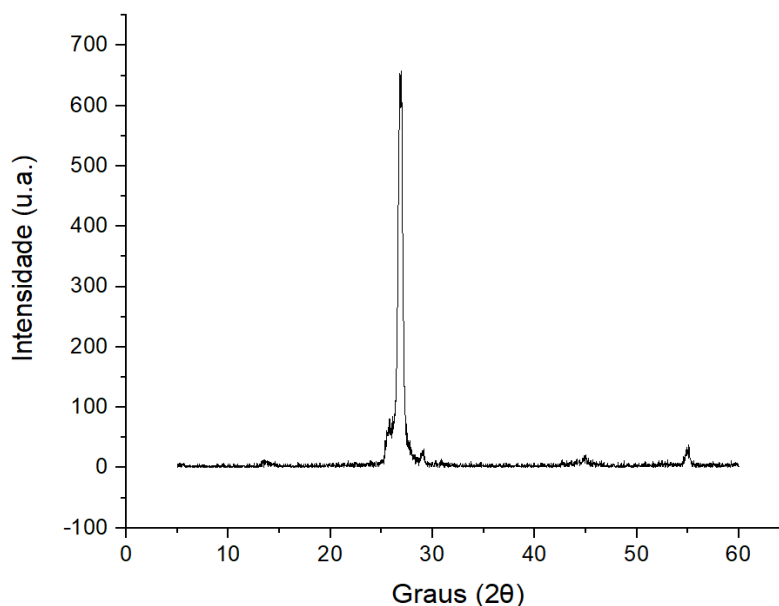


Figura 22. Difratograma obtido para o grafite (Fonte: autor)

Como o grafite apresenta espaçamento interplanar menor que o GO obtido (Figura 23), mais especificamente  $d = 0,1725$  nm, há indícios de que a etapa de esfoliação química foi realizada com sucesso, uma vez que os grupos funcionais inseridos entre as camadas distanciam as mesmas, facilitando a obtenção de planos individuais de grafeno ao final da etapa de síntese.

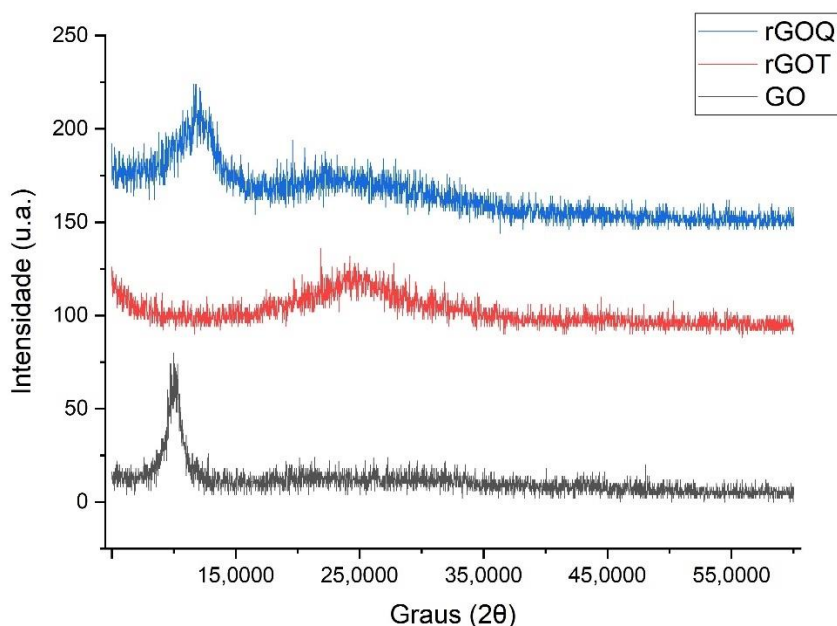


Figura 23. Resultados de DRX do GO, rGOT e rGOQ (Fonte: autor)

Após a redução do material, ou seja, após a remoção parcial dos grupos oxigenados inseridos, ocorreu uma mudança bastante perceptível nos resultados das análises de DRX. Uma característica importante que o rGO tende a apresentar é a amorfização da sua estrutura, percebida principalmente através de resultados de DRX, ocorrendo devido ao procedimento de redução realizado e modificações em sua rede, previamente cristalina. O pico que antes representava o GO apresenta um deslocamento para a direita no gráfico, bem como a redução na sua intensidade, indicando que o espaçamento interplanar do material diminuiu novamente. Ao se analisar o difratograma referente ao material obtido após o procedimento de redução térmica (Figura 23), pode-se perceber exatamente este comportamento, visto que novamente a sua distância interplanar reduziu para 0,1725 nm, tendo como ângulo 26,5°, assim como o grafite analisado, indicando que houve a redução do GO por meio deste método de redução (ANSARI *et al.*, 2018).

Para o material obtido por meio do método de redução química (Figura 23), pode-se observar que o pico inicial não foi completamente deslocado em relação ao pico de GO, apesar de ter ocorrido um decréscimo em sua intensidade. Houve o início da formação de um pico característico do rGO, indicando que o GO foi parcialmente reduzido, ainda que em escala menor do que na rota térmica. É possível verificar que

o pico principal do material se encontra aproximadamente em  $14^\circ$  com  $d = 0,3183$  nm, já a sua fração reduzida aparece em  $24^\circ$ , tendo como distância interplanar  $d = 0,1893$  nm, valor também muito próximo ao obtido pelo grafite.

Com base nestes resultados, espera-se que as propriedades de condutividade do material reduzido sejam semelhantes quando comparadas com as propriedades do grafite utilizado. Além disso, análises de FTIR podem indicar a presença de grupos orgânicos residuais, complementando as conclusões acerca da eficiência dos procedimentos realizados.

### **5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 24 mostra os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Sabe-se que o grafite puro é composto apenas pelo elemento carbono e, assim, nenhum pico é obtido a partir da análise de FTIR, uma vez que não há a presença de grupos orgânicos em sua estrutura. Para o GO, pode-se perceber a presença de grupos funcionais em sua estrutura, algo que difere bastante em relação às curvas das nanoplaquetas de rGO sintetizadas (picos de transmitância mais intensos para o GO) (SYAHIDAH *et al.*, 2016).

Para o rGO reduzido quimicamente (curva verde), pode-se observar uma redução considerável em seus picos, característica também visível para o rGO reduzido termicamente (curva vermelha), indicando que o grau de redução obtido para ambas as amostras foi bastante satisfatório.

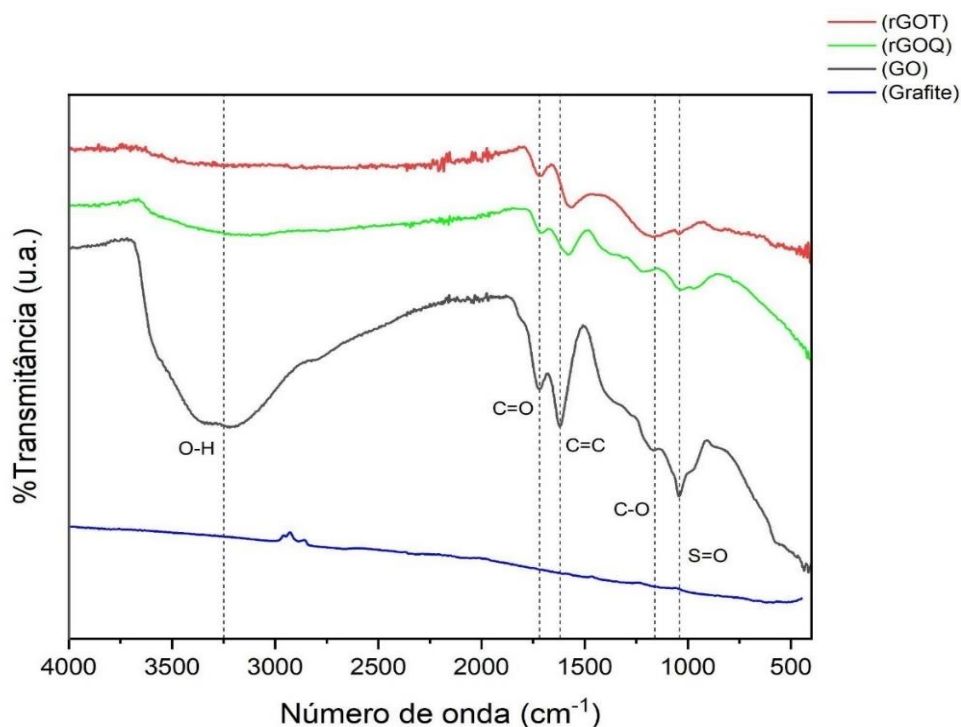


Figura 24. FTIR das amostras sintetizadas (Fonte: autor)

Dentre os possíveis grupos funcionais presentes no GO estão: o grupo hidroxila (O-H); carbonilas (C=O); ácido carboxílico (C-O) e sulfóxidos (S=O). Os picos referentes a estes grupos são menos evidentes nas curvas referentes às nanoplaquetas de rGO, evidenciando que a saída destes da estrutura do material ocorreu de forma satisfatória para ambos os métodos de redução.

Por meio da associação dos resultados de DRX, FTIR e espectroscopia Raman é possível definir a eficiência das etapas de síntese realizadas e, principalmente, o índice de redução obtido em cada uma das rotas utilizadas no trabalho. Mais detalhadamente, as análises de Raman analisam as bandas D e G para cada uma das amostras, indicando o quão eficiente cada um dos métodos se mostrou.

#### 5.4 Espectroscopia Raman

A partir da análise de espectroscopia Raman são analisadas as bandas D e G, bem como as suas intensidades. A banda D, que aparece em aproximadamente 1360  $\text{cm}^{-1}$ , retrata a perda de simetria dos anéis aromáticos presentes na estrutura do

grafeno, já a banda G, situada no espectro em aproximadamente  $1590\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada com a vibração dos átomos do material.

A principal avaliação dos resultados de Raman destes materiais está na verificação da razão entre as intensidades das bandas D e G. O cálculo da integral dos picos utilizando seus pontos mínimos como intervalo, garante a obtenção de tais valores. Diante dos procedimentos realizados, espera-se que a intensidade aumente após a esfoliação do material, e reduza com a posterior remoção dos grupos funcionais presentes.

Este fato está diretamente relacionado com a hibridização do material, que varia entre  $sp^3$  e  $sp^2$ . Quando o material é esfoliado quimicamente, parte dos seus orbitais tornam-se do tipo  $sp^3$ , devido ao maior distanciamento entre as lamelas do material e a presença de defeitos e, dessa forma, a intensidade da banda D torna-se maior do que a da banda G. Esse comportamento é invertido quando a redução do material é realizada, visto que o afastamento entre as camadas do material é reduzido com o desaparecimento dos domínios  $sp^3$  e reagrupamento da sua estrutura hexagonal  $sp^2$  (ZHANG *et al.*, 2016).

A Figura 25 retrata o comportamento do grafite utilizado neste estudo quando submetido à análise de Raman. A reação usual do grafite neste cenário mostra o aparecimento de dois picos indicativos da banda G (atividade vibracional dos átomos de carbono), o primeiro em  $1560\text{ cm}^{-1}$  e o segundo em  $2600\text{ cm}^{-1}$ , ambos presentes nos resultados obtidos. A pequena inclinação mostrada em  $1400\text{ cm}^{-1}$  representa a formação da banda D, porém a sua intensidade é muito menor do que a intensidade da banda G, indicando que a presença de defeitos na rede do material é mínima.

Após a esfoliação do material, o comportamento do óxido de grafeno é representado pelo aumento da intensidade do pico D (Figura 26), tornando-se ainda maior do que a banda G. Isso ocorre em vista da inserção de grupos oxigenados entre as camadas do material, bem como do aumento da sua distância interlamelar.

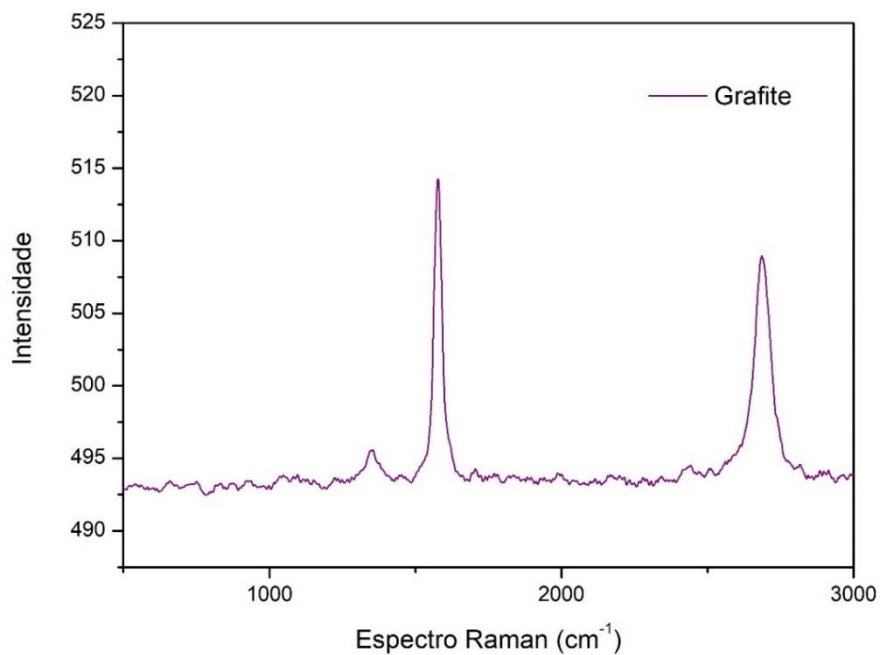


Figura 25. Resultado de espectroscopia Raman do grafite (Fonte: autor)

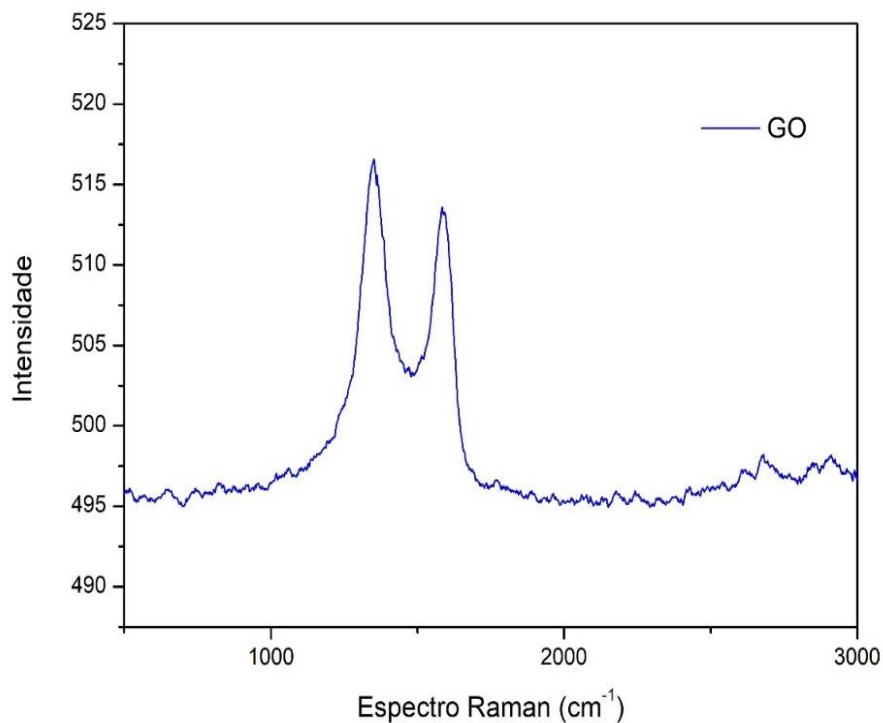
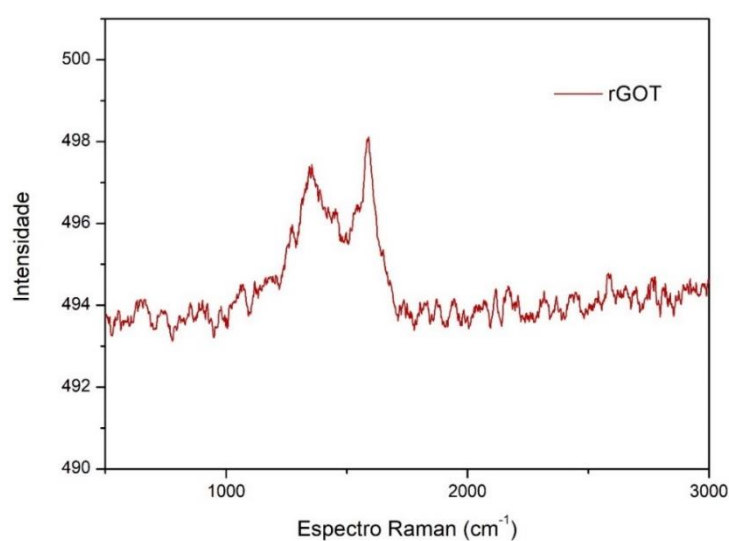


Figura 26. Resultado de espectroscopia Raman do GO (Fonte: autor)

Como dito anteriormente, o reaparecimento dos orbitais  $sp^2$  e remoção dos orbitais  $sp^3$ , resultado obtido após a redução do material, é o comportamento

esperado, uma vez que ocorre a remoção dos grupos funcionais e a redução do espaçamento entre camadas. Assim, independentemente da rota de redução escolhida, o resultado deve satisfazer estas condições.

As análises de rGOT e rGOQ (Figuras 27 e 28 respectivamente) apresentaram resultados muito semelhantes, nos quais a intensidade do primeiro pico reduziu em comparação com o segundo. Dessa maneira, pode-se afirmar que houve o reaparecimento dos orbitais  $sp^2$  em ambas as amostras e, conseqüentemente, a redução das amostras.



Fonte 27. Resultado de espectroscopia Raman do rGOT (Fonte: autor)

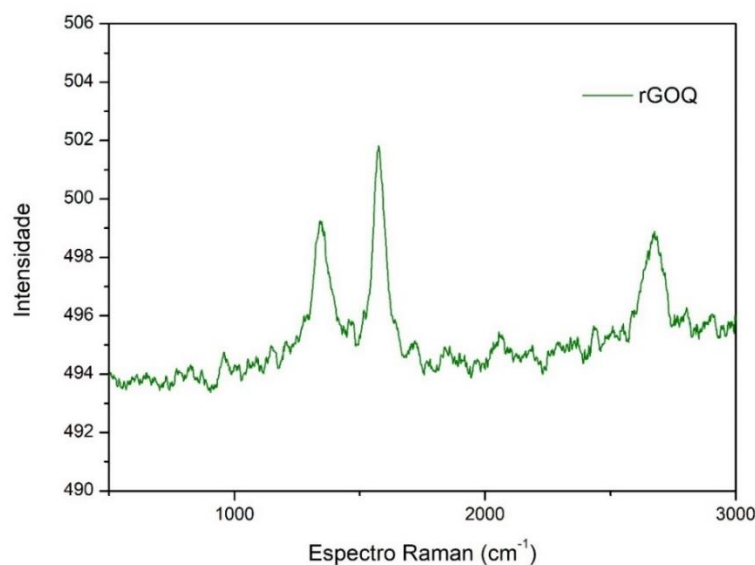


Figura 28. Resultado de espectroscopia Raman do rGOQ (Fonte: autor)

## 5.5 Análise de termogravimetria (TGA)

É sabido que análises de TGA são aplicadas para materiais à base de grafeno não apenas para retratar a perda de massa das amostras, mas também discernir, em conjunto de técnicas como DRX, Raman e FTIR, se o material sintetizado corresponde de fato ao grafeno e seus derivados, atuando como um teste de qualidade através da identificação de impurezas (FARIVAR *et al.*, 2021).

A partir das Figuras 29, 30, 31 e 32, referentes aos resultados de TGA do grafite, GO, rGOT e rGOQ respectivamente, é possível perceber que nenhuma das amostras apresentou degradação completa antes de 1000 °C, resultado que pode ser visualizado nas curvas de cor verde em cada uma dessas Figuras.

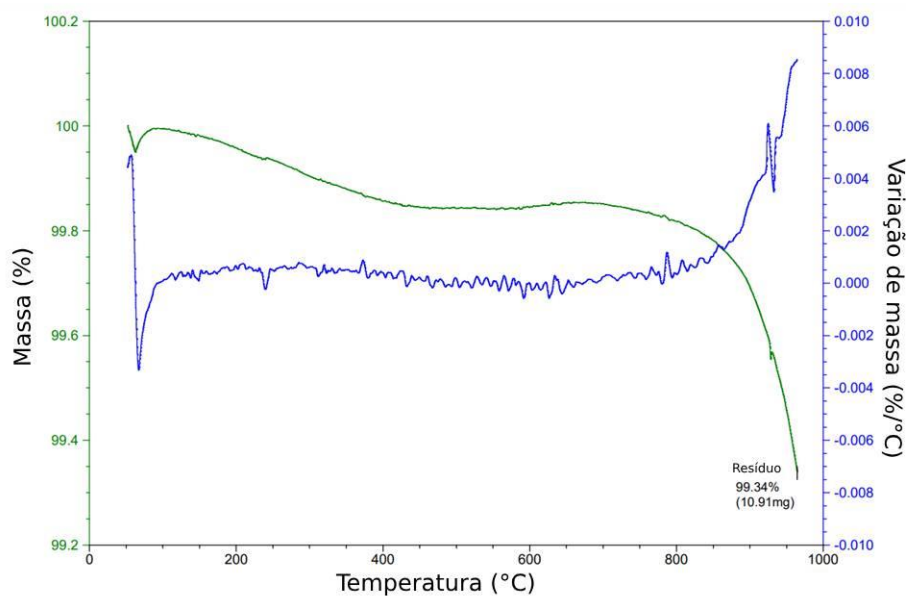


Figura 29. Resultados de TGA do grafite

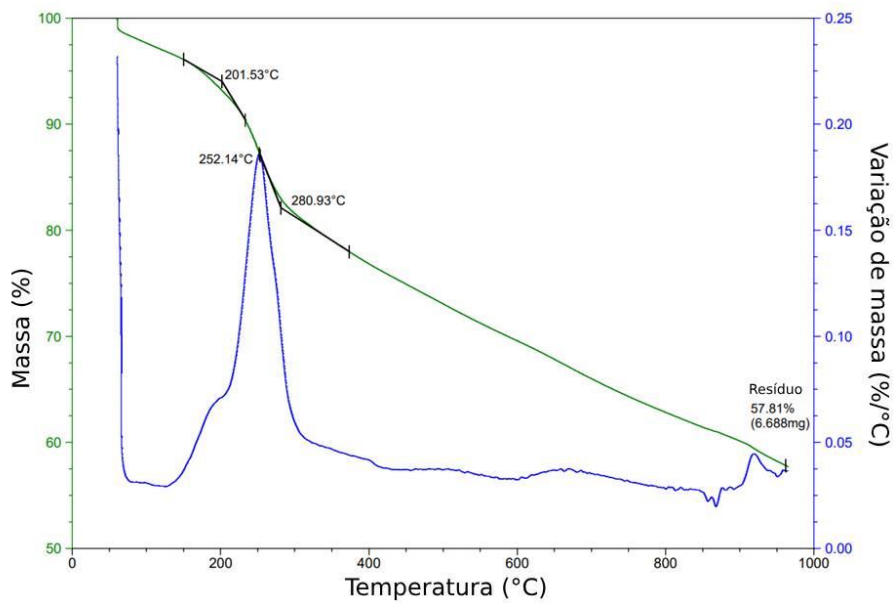


Figura 30. Resultados de TGA do GO

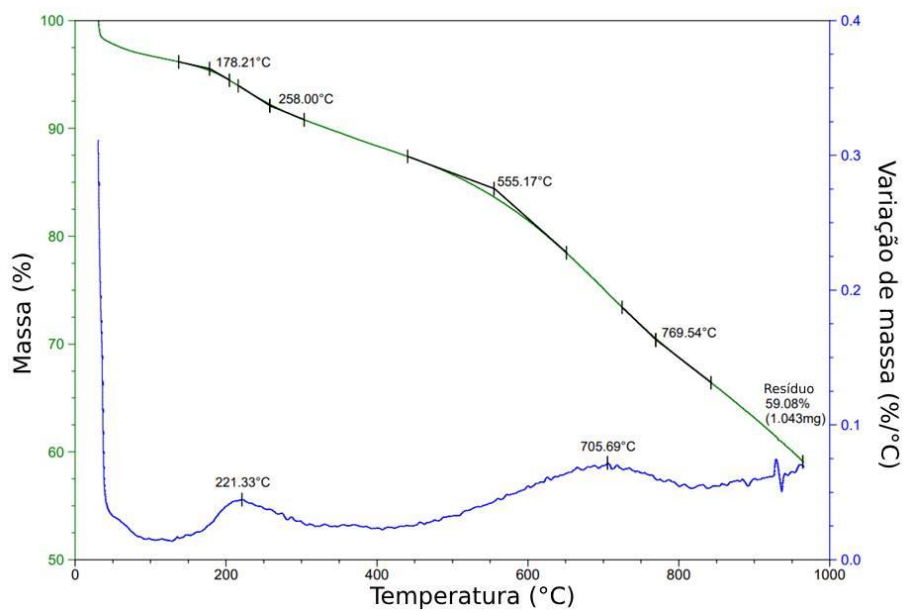


Figura 31. Resultados de TGA do rGOT

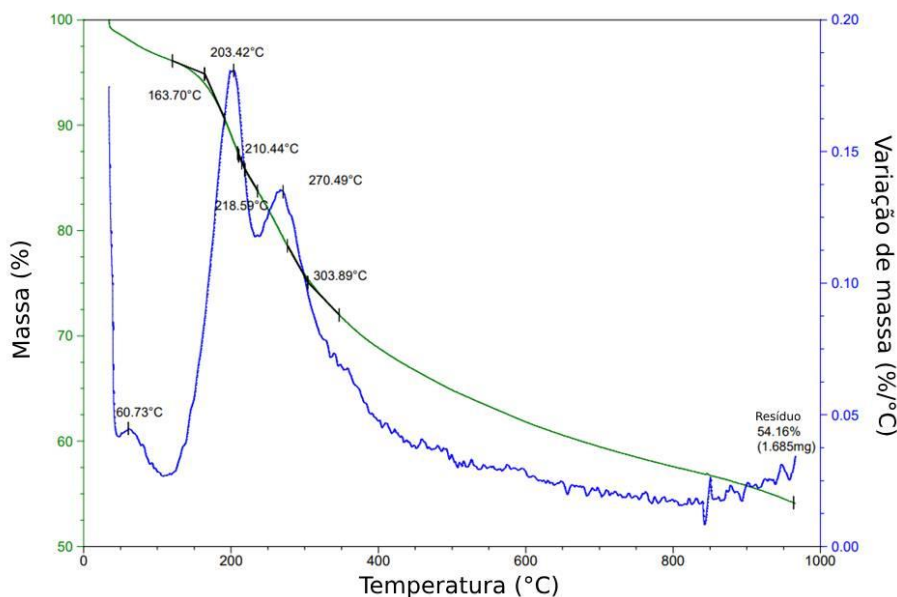


Figura 32. Resultados de TGA do rGOQ

De acordo com as análises, o grafite não apresentou nenhum pico indicativo de degradação para temperaturas abaixo de 1000 °C, em contra partida, o GO apresentou uma variação de massa bastante significativa, com pico em 252,14 °C, provavelmente indicando a decomposição dos grupos funcionais presentes.

O rGOT, assim como o grafite, não apresentaram picos de degradação significativos. Porém, ao estudar os resultados referentes ao rGOQ percebe-se também a ocorrência de perda de massa, ainda mais significativa que a do GO, indicando menor estabilidade térmica, possivelmente devido a presença de matéria orgânica residual na amostra, levando a concluir que a rota de redução química não se mostrou tão eficiente quanto o esperado.

## 5.6 Ensaios de molhabilidade

Os ensaios de molhabilidade permitem analisar o comportamento apresentado pela interação entre as soluções produzidas e os seus respectivos substratos, todos compostos por PE, PET e PVA. O procedimento de análise consiste na deposição do material líquido em forma de gotas na superfície do substrato, medindo-se o ângulo de contato formado, que retrata exatamente o quão hidrofóbica ou hidrofílica é a solução. A Tabela 2 mostra a composição de todas as formulações de tinta preparadas e testadas.

Tabela 2. Composições das tintas condutoras produzidas

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Composição	DMF/Etanol Grafite	Água/DMF Grafite	Água/Etanol/ Grafite	Água/Goma arábica Grafite	Água/PVP Grafite
	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Composição	DMF/Etanol GO	Água/DMF GO	Água/Etanol GO	Água/Goma arábica GO	Água/PVP GO
	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15
Composição	DMF/Etanol rGOT	Água/DMF rGOT	Água/Etanol rGOT	Água/Goma arábica rGOT	Água/PVP rGOT
	Amostra 16	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20
Composição	DMF/Etanol rGOQ	Água/DMF rGOQ	Água/Etanol rGOQ	Água/Goma arábica rGOQ	Água/PVP rGOQ
	Amostra 21	Amostra 22	Amostra 23	Amostra 24	Amostra 25
Composição	DMF/Etanol	Água/DMF	Água/Etanol	Água/Goma arábica	Água/PVP

Para as soluções contendo grafite (Figura 33), houve um aumento gradual no ângulo de contato para as amostras em ordem crescente de numeração. Isto indica um aumento da hidrofobicidade apresentado pelas soluções. A amostra de número 1 apresentou a maior dispersão dentre as soluções contendo grafite, evidenciada pelo menor ângulo de molhabilidade. O tempo de molhamento está relacionado com a velocidade com que um fluido se estabiliza em uma superfície. Diante disso, a estabilização mais rápida ocorreu na segunda solução, tendo sido necessários apenas 0,5 segundos.

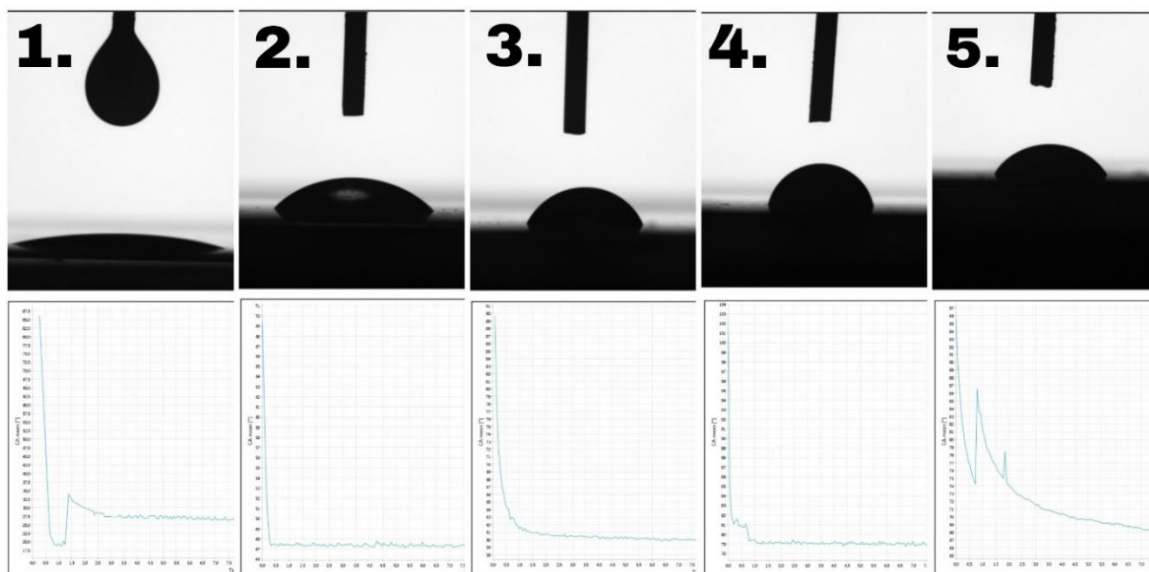


Figura 33. Molhabilidade para as amostras contendo grafite (Fonte: autor)

As soluções contendo GO (Figura 34) apresentaram comportamento semelhante, onde a amostra 6 mostrou-se ainda mais hidrofílica do que a amostra de número 1, dispersando mais facilmente em seu substrato do que as amostras 7, 8, 9 e 10, que mostraram valores superiores em seus respectivos ângulos de contato. Para estas amostras, foi necessário um tempo um pouco maior para a estabilização, sendo 1,5 segundos o tempo mínimo obtido.

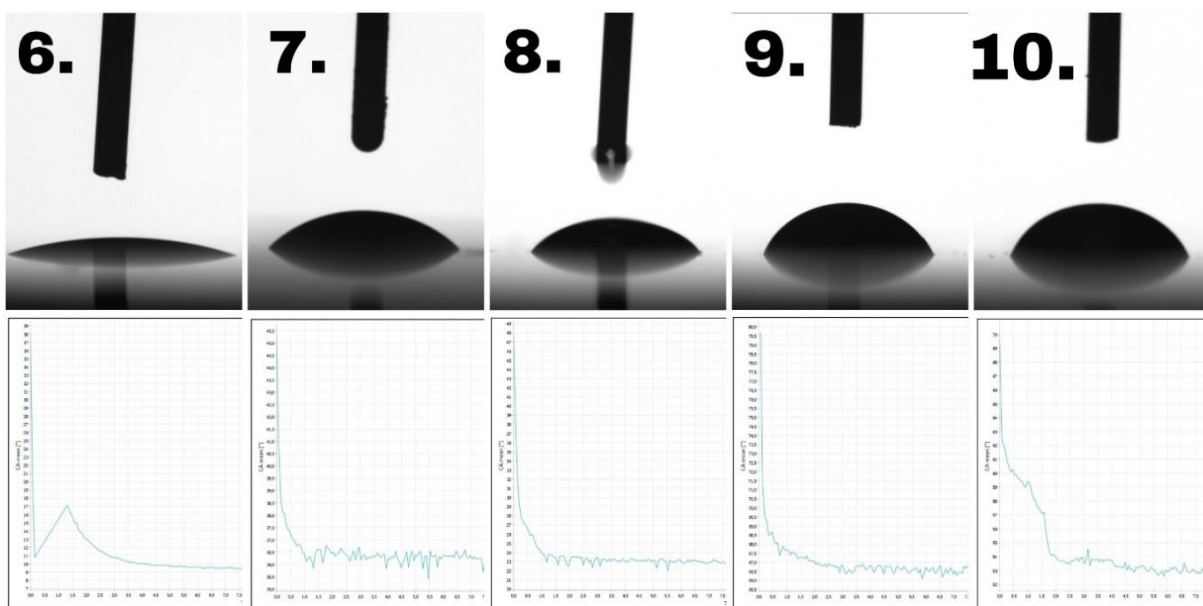


Figura 34. Molhabilidade para as amostras contendo GO (Fonte: autor)

Resultados semelhantes foram encontrados para as outras amostras (Figuras 35, 36 e 37), onde as primeiras amostras de cada composição (11, 16 e 21) mostraram a maior dispersão dentro do seu grupo de amostras. Em contrapartida, as amostras 14, 19 e 24, estabilizaram-se com o maior ângulo de contato em seus grupos, mostrando-se como a composição menos hidrofílica de cada grupo.

Outros fatores como a adesão das tintas ao substrato e a relação entre a espalhabilidade e a concentração de material também foram analisados. Após a secagem do material na superfície do substrato, sua adesão pôde ser verificada visualmente e, após essa análise foi possível afirmar que algumas amostras contendo rGOT mostraram-se com baixo grau de aderência aos seus respectivos substratos, fator analisado no tópico 5.7. Essa característica impacta negativamente na capacidade condutora das amostras e em sua medição, visto que sua alta dispersão ocasiona dificuldade na medição da condutividade, uma vez que causa instabilidade no método e inconsistência na passagem de corrente pelo material.

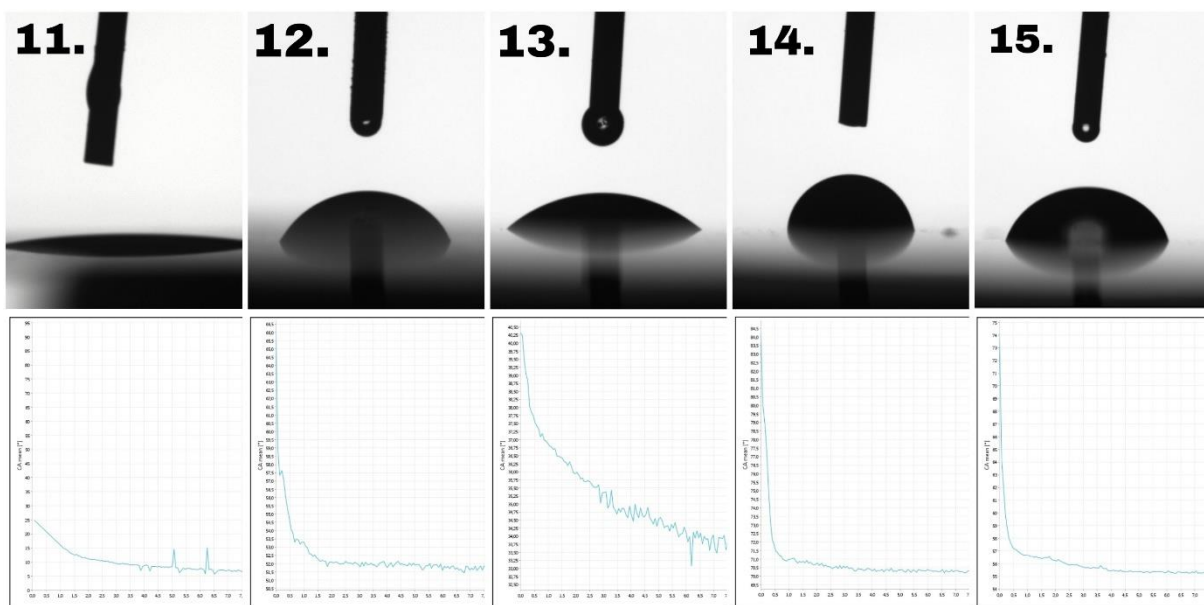


Figura 35. Molhabilidade para as mostras contendo rGOT (Fonte: autor)

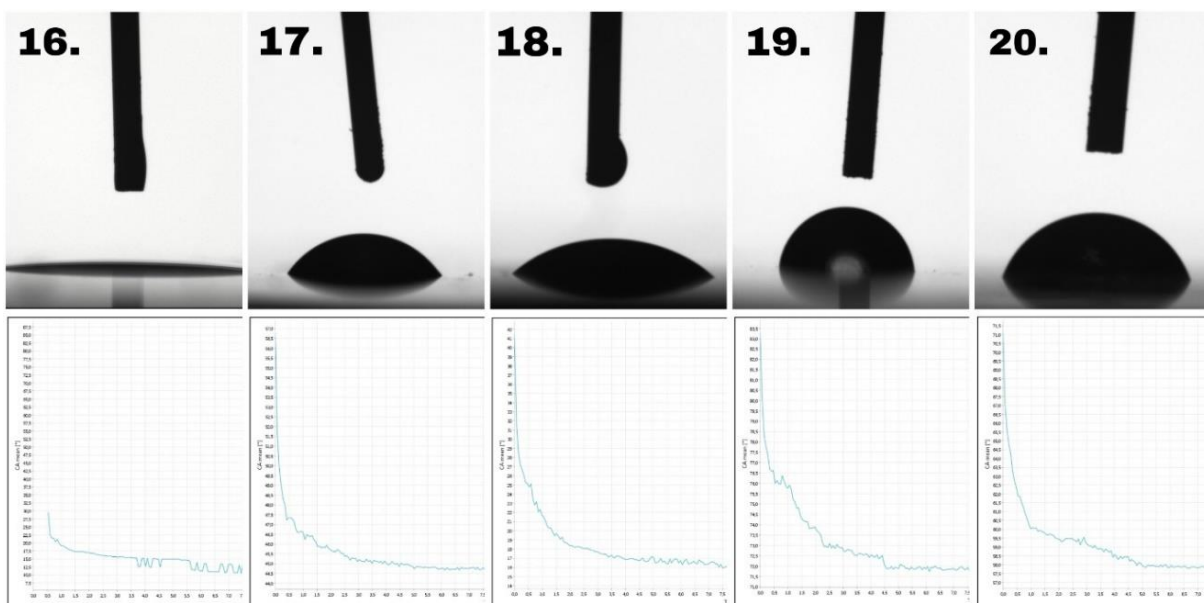


Figura 36. Molhabilidade para as amostras contendo rGOQ (Fonte: autor)

A elevada espalhabilidade que as amostras 1, 6, 11, 16 e 21 apresentaram, pode ser outra característica prejudicial na verificação da condutividade elétrica destas composições, devido à alta dispersão do material particulado e da impossibilidade de formação de uma rede condutora eficaz com apenas dois recobrimentos de tinta.

Visando avaliar a interferência das partículas condutoras nas propriedades da solução, os testes de molhabilidade também foram realizados nas soluções puras. Por meio da análise dos resultados pode-se afirmar que não houveram fatores impactantes associados com a adição de grafite, GO ou rGO nas soluções, no que diz respeito aos seus ângulos de contato.

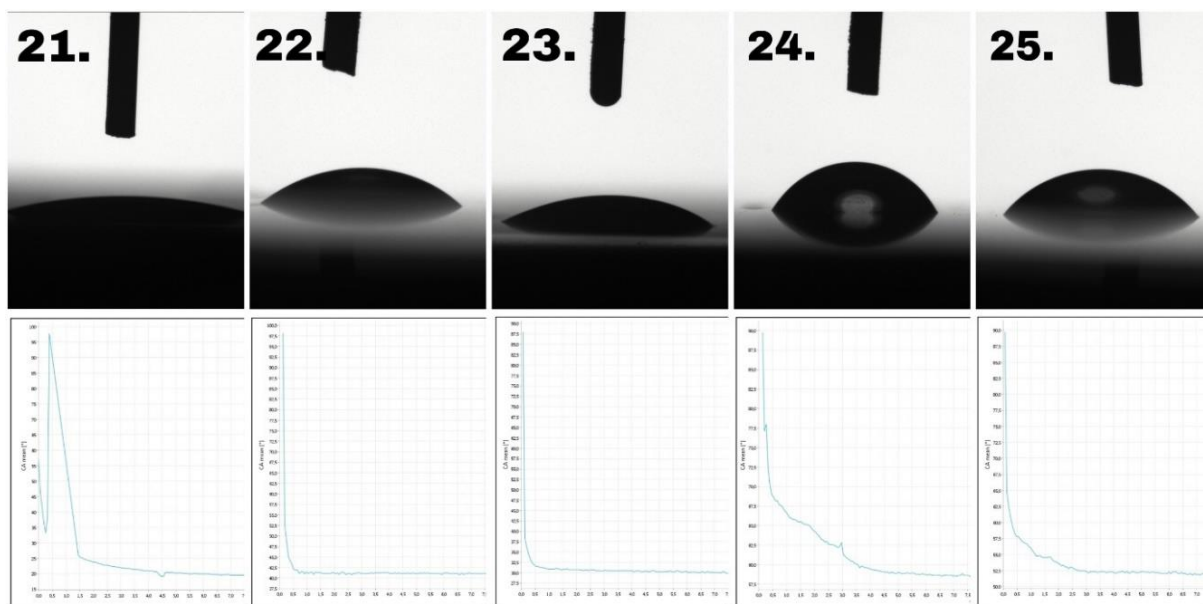


Figura 37. Molhabilidade para as amostras contendo apenas os solventes e emulsificantes (Fonte: autor)

A Tabela 3 mostra os dados numéricos obtidos por meio desta análise, incluindo o menor tempo de estabilização e o ângulo de contato de estabilização aproximado. Pode-se verificar que as amostras 4, 9, 14 e 19 apresentaram maior ângulo de contato, assim como sua solução de referência (amostra 24), todas estas possuindo goma arábica em sua composição, essa que por sua vez possivelmente apresenta em sua composição uma quantidade maior de grupos proteicos hidrofóbicos do que de carboidratos hidrofílicos. Por outro lado, a amostra 21 comprova o comportamento das amostras 1, 6, 11 e 16, que apresentaram menor ângulo de contato dentre as soluções.

Tabela 3. Resultados de molhabilidade

AMOSTRA	Menor tempo de estabilização aproximado (s)	Ângulo de contato de estabilização aproximado (°)
1	3	27,3
2	0,5	47,36
3	2	60,77
4	1	79,2
5	12	66,75
6	3,5	10,18
7	1,5	36,6
8	1,5	23,4
9	3	66,77
10	3	53,49
11	4,5	8,43
12	2	52,06
13	9	33,22
14	2,5	70,53
15	4	55,41
16	6	11,24
17	3	43,38
18	4,5	13,69
19	4,5	72,08
20	5	57,93
21	4	20,8
22	1	41,09
23	1	30,93
24	4,5	59
25	3	52,31

O ângulo de contato obtido para cada uma das amostras geralmente está relacionado com a adesão do material em seu respectivo substrato. A hidrofobia,

caracterizada por altos ângulos de contato, mais especificamente ângulos maiores que  $90^\circ$ , identifica a baixa adesão apresentada pelo sistema. Da mesma forma, meios hidrofílicos (ângulo de contato maior que  $0^\circ$  e menor que  $90^\circ$ ) caracterizam a alta aderência da fase líquida/viscosa com a superfície em questão. Diante disso, as amostras com menor ângulo de molhabilidade (6, 11, 16), apresentariam a maior adesão dentre todas as 25 amostras caracterizadas, formando recobrimentos mais estáveis.

Visando estudar a eficiência das tintas produzidas como material de recobrimento, testes de adesão foram conduzidos e associados com os ensaios de molhabilidade. Estas análises auxiliaram na definição das melhores formulações desenvolvidas no trabalho, em termos de facilidade de dispersão nos respectivos substratos e resistência à remoção.

## **5.7 Testes de adesão**

Verificar a aderência do material ao substrato permite não só analisar a fixação da solução e suas partículas condutoras, mas também indicar o quão eficiente a mistura se mostra quando aplicada como um material de revestimento, ou neste caso como uma tinta condutora que proporcione uma rede de condutividade elétrica constante e o mais uniforme possível.

Os testes de adesão foram realizados com o objetivo de verificar a aderência das tintas em seus respectivos substratos após a secagem das amostras. A Tabela 4 detalha os resultados, enquanto a Figura 38 ilustra visualmente a quantidade de material que foi retirado após a remoção da fita adesiva.

Tabela 4. Resultados de adesão ao substrato

AMOSTRA	Remoção do material
1	Baixa
2	Alta
3	Alta
4	Alta
5	Alta
6	Baixa
7	Baixa
8	Baixa
9	Alta
10	Baixa
11	Baixa
12	Alta
13	Alta
14	Alta
15	Alta
16	Baixa
17	Alta
18	Alta
19	Alta
10	Alta

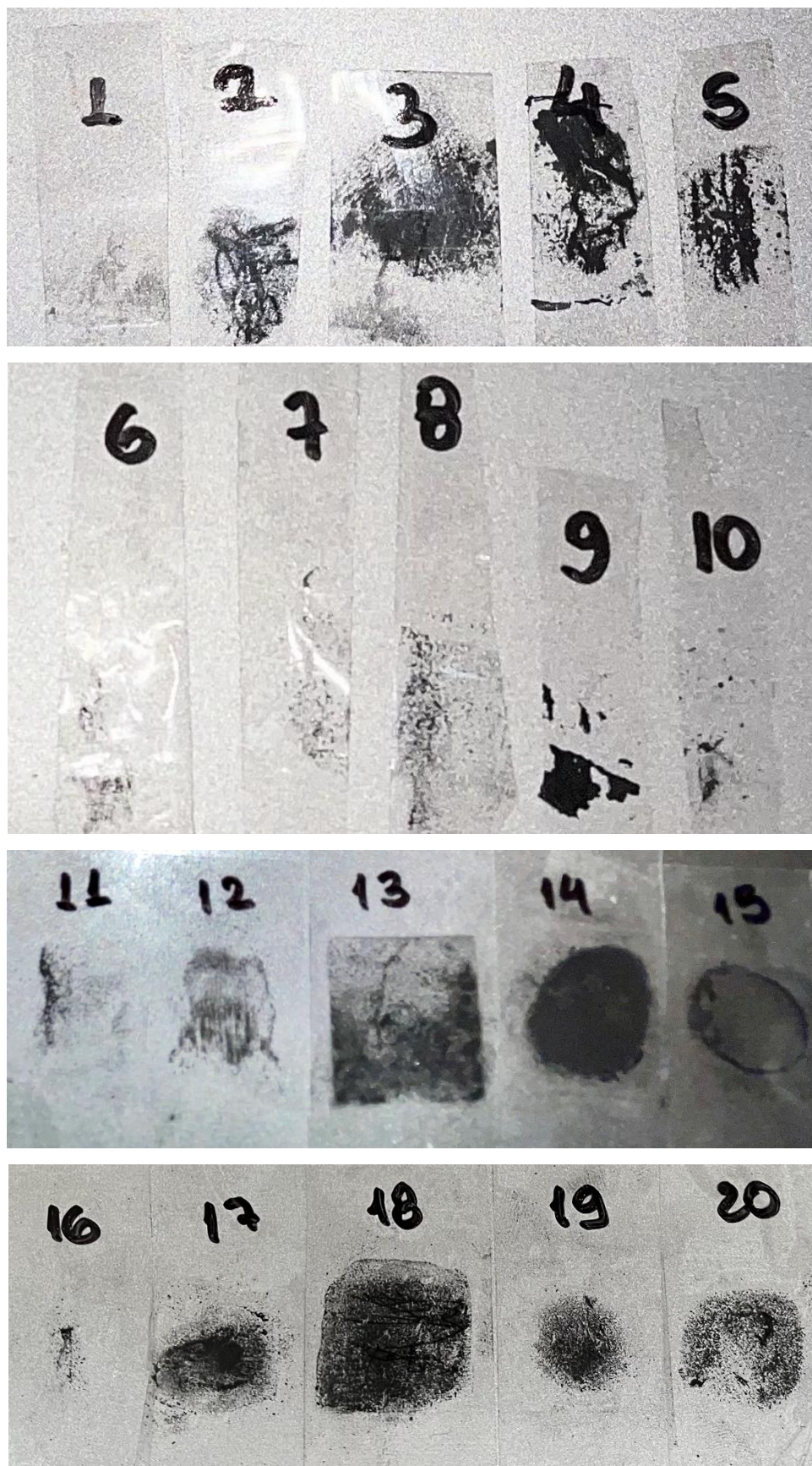


Figura 38. Quantidade de material (tinta) retirado após a remoção da fita adesiva  
(Fonte: autor)

A partir dos resultados expostos, é possível discutir mais uma vez a relação de ângulo de contato e aderência do material ao substrato. No tópico anterior foi discutido que as amostras 6, 11 e 16 viriam a apresentar os melhores resultados de aderência, fato que pode ser confirmado após os testes de adesão.

Em contrapartida, as amostras que apresentaram maior ângulo de molhamento também apresentaram baixa adesão ao substrato. Como exemplo, as amostras 4 e 14, fazem parte deste grupo e apresentaram uma adesão baixíssima em comparação a outras amostras, impactando negativamente na aplicabilidade do material produzido.

## 5.8 Medição da condutividade elétrica

Medir a condutividade elétrica em tintas condutoras é uma tarefa desafiadora. O procedimento realizado envolveu a medição da resistência do material por meio de um multímetro em contato com a sua superfície (Figura 39). A escala utilizada para as medições variou devido à inconstância nas medições e nas propriedades de condutividade das amostras.

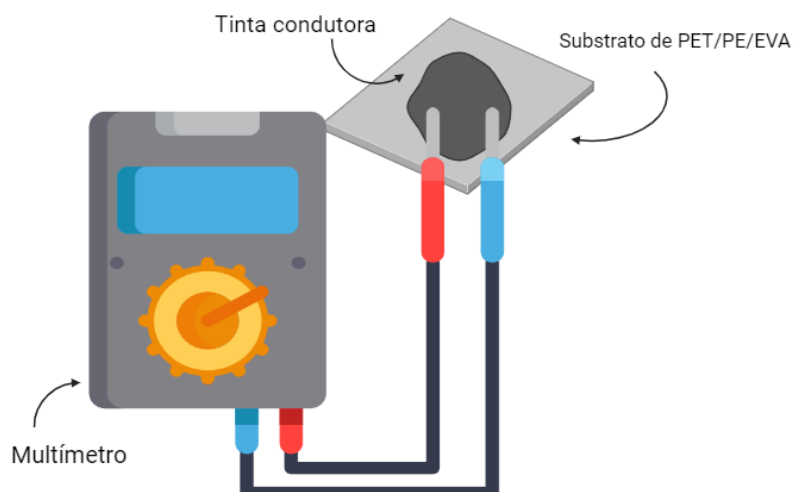


Figura 39. Sistema para medição da resistência elétrica do material (Fonte: autor)

É facilmente perceptível a disparidade nos valores obtidos para as amostras com grafite quando comparadas com as outras amostras, uma vez que o grafite apresentou uma resistência muito mais baixa, ou seja, uma condutividade muito

maior. Para algumas amostras não foi possível obter um valor numérico por meio das medições com um multímetro. Isto possivelmente ocorreu devido aos seguintes fatores: resistência do material maior que  $2000 \Omega$  e/ou defeitos na rede condutora.

O primeiro caso pode ser associado inicialmente às amostras contendo GO, pois como já é conhecido, este material é um isolante elétrico, ao contrário do seu precursor. Conseqüentemente, sua resistência tende a ser muito mais elevada em relação às outras amostras.

Para as amostras contendo as nanoplaquetas de rGO que não possuem medição, o fator predominante seria a presença de defeitos na estrutura, porém, foi possível observar que este fato ocorreu para duas amostras (amostras 13 e 16), possivelmente pela baixa dispersão das partículas na superfície do substrato.

Diante dos resultados de condutividade obtidos, fica evidente que a molhabilidade do sistema não influenciou significativamente na medição da condutividade elétrica das amostras, visto que tanto amostras com baixo ângulo, como a amostra 11, como amostras com ângulo de molhabilidade mais elevado, como é o caso da amostra 19, também apresentaram resultados favoráveis. Tendo isso em vista, dois fatores precisam ser associados a fim de definir a(s) amostra(s) com maior potencial de aplicação: aderência ao substrato e condutividade elétrica.

Como previsto, as formulações base (sem adição de partículas), assim como as formulações contendo GO, não apresentaram resistência abaixo de  $2000 \Omega$ , indicando que a adição de partículas como grafite e nanoplaquetas de rGO influencia na condutividade do material. Formulações contendo grafite e nanoplaquetas de rGO apresentaram valores de resistência bem variados, entretanto, para uma análise mais precisa, características como o potencial isolante, adesão ao substrato e a presença de defeitos residuais de síntese devem ser levadas em consideração.

Os resultados da Tabela 5 mostram que as formulações contendo nanoplaquetas de rGO, tanto termicamente reduzido quanto quimicamente reduzido, apresentaram condutividade numericamente semelhante ao grafite, indicando que este material, assim como o grafite, apresenta viabilidade para aplicação em tintas condutoras, porém ainda mais promissor visto a melhoria exponencial da sua capacidade condutora, na medida em que as melhores condições de síntese sejam estabelecidas e aplicadas.

Tabela 5. Resultados dos testes de condutividade elétrica

Amostra	R (k $\Omega$ )	A (m <sup>2</sup> )	L (m)	$\rho$ (k $\Omega$ * m)	$\sigma$ ( $\frac{mS}{m}$ )
1 (grafite)	288	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	2,0736	0,04822
2 (grafite)	476	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	3,4272	0,02918
3 (grafite)	845	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	6,0840	0,01644
4 (grafite)	305	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	21,96	0,04550
5 (grafite)	490	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	35,28	0,02830
6 (GO)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
7 (GO)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
8 (GO)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
9 (GO)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
10 (GO)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
11 (rGOT)	255	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	18,36	0,0545
12 (rGOT)	1284	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	92,448	0,0108
13 (rGOT)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
14 (rGOT)	250	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	18	0,0555
15 (rGOT)	745	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	53,64	0,0186
16 (rGOQ)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
17 (rGOQ)	460	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	33,12	0,0302
18 (rGOQ)	341	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	24,552	0,0407
19 (rGOQ)	205	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	14,76	0,0677
20 (rGOQ)	570	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	41,04	0,0244
21 (DMF/etanol)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
22 (Água/DMF)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
23 (Água/Etanol)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
24 (Água/GA)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-
25 (Água/PVP)	-	$3,6 * 10^{-4}$	$5 * 10^{-3}$	-	-

Ao associar os resultados de condutividade elétrica com a adesão do material ao substrato, percebe-se que as amostras com baixa aderência, como é o caso das amostras 4 e 14, também apresentaram valores de condutividade expressivos. Este fator pode estar associado com a alta concentração de material livre, ou seja, sem adesão ao substrato, possivelmente induzindo resultados maiores do que o esperado.

A partir da associação entre os resultados apresentados nas tabelas 3 e 4, pode-se inferir que dentre as amostras com menor ângulo de contato e maior adesão ao substrato, neste caso, a amostra 11, contendo rGOT, foi a única que apresentou condutividade elétrica expressiva, mostrando-se mais viável para aplicações em tintas condutoras.

## 6. CONCLUSÕES

- ✓ O procedimento de síntese de GO via esfoliação química apresentou um resultado bastante satisfatório no que diz respeito ao afastamento dos planos do grafite.
- ✓ As análises de MEV possibilitaram a visualização dos planos individuais de grafeno em todas as amostras.
- ✓ As análises de DRX e espectroscopia Raman mostraram resultados similares de redução para ambas as rotas, com ênfase na redução parcial do rGOQ, perceptível através dos seus resultados de DRX.
- ✓ Os resultados de FTIR mostraram que ambas as rotas de redução são eficazes na remoção dos grupos funcionais, não apresentando diferenças muito significativas.
- ✓ Os resultados de Raman mostraram-se promissores, visto que constataram a eficiência da esfoliação realizada e permitiu verificar se houve redução.
- ✓ A técnica de TGA permitiu verificar a degradação térmica das amostras de grafite, GO, rGOT e rGOQ. Dentre seus resultados, as três primeiras amostras apresentaram comportamentos dentro do esperado, já para a amostra de rGOQ, concluiu-se que a rota de redução química não promoveu um resultado de redução tão satisfatório, uma vez que possivelmente há impurezas residuais no produto obtido.
- ✓ A adesão das tintas ao substrato foi avaliada e os resultados mostraram que as amostras com menor ângulo de contato também apresentaram boa aderência à superfície do substrato.
- ✓ Com relação à condutividade, as formulações contendo rGOT e rGOQ apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para a amostra 11.
- ✓ Avaliando o grau de redução, impactos ambientais e custo benefício, pode-se concluir que a rota térmica se sobressai em comparação com a rota de redução química, sendo menos poluente, mais rápida e eficiente em termos de bons resultados.
- ✓ Associando os dados obtidos, a amostra 11 uniu bons resultados de adesão ao substrato e condutividade elétrica, indicando uma ótima opção para formulações de tinta condutora

## REFERÊNCIAS

- ANSARI, M. Z. et al. Novel Green Synthesis of Graphene Layers using Zante Currants and Graphene Oxide. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 2832–2837, 8 nov. 2018.
- ARVIDSSON, R. Review of environmental life cycle assessment studies of graphene production. **Advanced Materials Letters**, v. 8, n. 3, p. 187-195, 26 jun. 2017.
- CASTRO, M. O. Síntese de grafeno pelo método CVD. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2011.
- CHOWDHURY, I. et al. Aggregation and Stability of Reduced Graphene Oxide: Complex Roles of Divalent Cations, pH, and Natural Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 18, p. 10886-10893, 15 set. 2015.
- COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711–723, 22 mar. 2010.
- DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 6 mar. 2014.
- EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, Taylor & Francis**, v. 4, n. 1, p. 74–79, 2017.
- FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018.
- FARIVAR, F. et al. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. **C**, v. 7, n. 2, p. 41, 1 jun. 2021.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 4 mar. 2010.
- FERRARI, A. C. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. **Nanoscale**, v. 7, n. 11, p. 4598–4810, 2015.

FRANCO, M. et al. Environmentally Friendly Conductive Screen-Printable Inks Based on N-Doped Graphene and Polyvinylpyrrolidone. **Advanced Engineering Materials**, v. 24, n. 6, 28 out. 2021.

FURST, A.; BERLO, R. C.; HOOTON, S. Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions). **Chemical Reviews**, v. 65, n. 1, p. 51–68, 1 fev. 1965.

GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitadores, 2015. 39. Relatório final de iniciação científica (PIBIC/CNPq/INPE) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2015.

HABTE, A. T.; AYELE, D. W. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1–9, 15 ago. 2019.

HE, P. et al. Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 35, p. 32225–32234, 7 ago. 2019.

HTWE, Y. Z. N.; ABDULLAH, M. K.; MARIATTI, M. Optimization of graphene conductive ink using solvent exchange techniques for flexible electronics applications. **Synthetic Metals**, v. 274, p. 116719, abr. 2021.

HTWE, Y. Z. N.; ABDULLAH, M. K.; MARIATTI, M. Effect of sodium dodecyl concentration on the properties of graphene conductive inks. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 2836–2839, 2022.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958.

HUSSEIN, A.; SARKAR, S.; KIM, B. Low Temperature Reduction of Graphene Oxide Using Hot-plate for Nanocomposites Applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, n. 5, p. 411–418, maio 2016.

KADARI, M.; MAKHLOUF, M. Graphene oxide (GO): Synthesis, characterization and application to the retention of mercuric ions in aqueous solutions. **Materials Today: Proceedings**, v.49, p. 1093-1104, 2022.

- KHAN, J.; MARIATTI, M. Effect of natural surfactant on the performance of reduced graphene oxide conductive ink. **Journal of Cleaner Production**, v. 376, p. 134254, 20 nov. 2022.
- KHAN, Z. U. et al. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 32, n. 4, p. 336–379, 3 ago. 2016.
- KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 430, p. 108–112, 2014.
- LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide RevisitedII. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, jun. 1998.
- M. ORLITA; M. POTEMSKI. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. **Semiconductor Science and Technology**, v. 25, n. 6, p. 063001–063001, 30 abr. 2010.
- MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 22 jul. 2010.
- MARTIS, A. et al. Production of Graphene Stably Dispersible in Ethanol by Microwave Reaction. **Colloids and Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 75, 5 dez. 2022.
- MONTI, M. et al. Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 46, p. 166–172, 2013.
- MOOSA, Ahmed A.; ABED, Mayyadah S.. Graphene preparation and graphite exfoliation. **Turkish Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 3, p. 493-519, 30 jun. 2021.
- NEHA, B. et al. Synthesis and Characterization of Exfoliated Graphite/ABS Composites. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 02, n. 04, p. 75–79, 2012.
- NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 22 out. 2004.
- OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 3, n. 6, p. 16–20, 22 dez. 2018.
- PAN, K. et al. Sustainable production of highly conductive multilayer graphene ink for wireless connectivity and IoT applications. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, dez. 2018.

- PHIRI, J. et al. A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 147, p. 104–113, ago. 2018.
- RAM, P.; SINGH, C. A Novel Graphene Conductive Ink Based Circular Patch Antenna for 2.4 GHz Application. **Wireless Personal Communications**, 26 set. 2020.
- RAZAQ, A. et al. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1012, 28 jan. 2022.
- SATTAR, T. Current Review on Synthesis, Composites and Multifunctional Properties of Graphene. **Topics in Current Chemistry**, v. 377, n. 2, 14 mar. 2019.
- SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 24 fev. 2017.
- SHARMA, N. et al. Study of Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 730–735, 1 jan. 2021.
- SYAHIDAH, S. et al. Synthesis and characterization of exfoliated graphene oxide. **AIP conference proceedings**, 1 jan. 2016.
- SINAR, D.; KNOPF, G. K. Cyclic Liquid-Phase Exfoliation of Electrically Conductive Graphene-Derivative Inks. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p. 1020–1028, set. 2018.
- SONG, H. et al. Stable and Water-Dispersible Graphene Nanosheets: Sustainable Preparation, Functionalization, and High-Performance Adsorbents for Pb<sup>2+</sup>. **ChemPlusChem**, v. 77, n. 5, p. 379–386, 22 mar. 2012.
- STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 282–286, jul. 2006.
- TARCAN, R. et al. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 4, p. 1198–1224, 2020.
- VÁZQUEZ-SÁNCHEZ, P. et al. Synthesis of Cu/rGO composites by chemical and thermal reduction of graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 800, p. 379–391, set. 2019.
- WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 323–327, jan. 2008.

WHITENER, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 46, p. 25–34, jun. 2014.

WU, Y.; WANG, S.; KOMVOPOULOS, K. A review of graphene synthesis by indirect and direct deposition methods. **Journal of Materials Research**, v. 35, n. 1, p. 76–89, 14 jan. 2020.

YANG, D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan. 2009.

YE, X. et al. Producing large-area, foldable graphene paper from graphite oxide suspensions by in-situ chemical reduction process. **Carbon**, v. 114, p. 424–434, 1 abr. 2017.

ZHANG, D. et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. **Synthetic Metals**, v. 217, p 79-86, jul 2016.