



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

**Blanca Azucena Gómez Rodríguez**

**Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e  
estudos de suas possíveis aplicações**

**Recife**

**2015**

---

**BLANCA AZUCENA GÓMEZ RODRÍGUEZ**

**Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Ciências de Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar.**

**Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Sacilotti.**

**Recife**

**2015**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

G633s      Gómez Rodríguez, Blanca Azucena.  
             Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações. / Blanca Azucena Gómez Rodríguez. – 2015.  
             143 f.: fig., tab.

                                         Orientador: José Albino Oliveira de Águiar.  
             Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, Recife, 2015.  
             Inclui referências e anexos.

             1. Nanotecnologia. 2. Carbono. I. Águiar, José Albino Oliveira de (Orientador). II. Título.

             620.5            CDD (22. ed.)                            UFPE-FQ 2016-14

BLANCA AZUCENA GÓMEZ RODRÍGUEZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO OXIDADO E NANOFITAS DE CARBONO E ESTUDO DE SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciencia de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciencia de Materiais.

Aprovada em: 08/04/2015.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Profº. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador)**  
**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)**  
**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Profº. Dr. Edilson Lucena Falcao Filho (Examinador Interno)**  
**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Profº. Dr<sup>a</sup>. Rosa Amalia Fireman Dutra (Examinadora Externa)**  
**Universidade Federal de Pernambuco**

---

**Profº. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho (Examinador Externo)**  
**Universidade Federal do Ceará**



Dedicado este trabalho para minha mãe **Josefa de Jesús Rodríguez Hernández**, quem é a minha inspiração e força para seguir em frente em cada etapa da minha vida.

Dedico este trabajo a mi madre **Josefa de Jesús Rodríguez Hernández**. Quien es mi inspiración y fortaleza para continuar en cada etapa de mi vida. Gracias por todo.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar, pelo desafio de trabalhar com um tema diferente e orientação.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Sacilotti, pelos ânimos durante o desenvolvimento do tema.

Ao Prof. Dr. Mauricio Terrones Maldonado pelo apoio e confiança para trabalhar com seu grupo de pesquisa no México.

Aos Professores Dr. Emilio Muñoz, Dra. Yadira Vega, Dr. Fernando Rodriguez, Dr. Florentino López, Dr. Humerto Terrones, por animar-me a desenvolver o doutorado no estrangeiro e obter os seu conhecimento em aulas no México.

Aos professores membros da banca da avaliação, Dra. Rosa Fireman Dutra, Dr. Edilson Falcão e especial ao Dr. Eduardo Padrón Hernández pelas dicas e conselhos durante todo este tempo.

Ao Dr. Antonio Gomes Souza Filho que foi parte de minha formação acadêmica, pelas correções deste trabalho, pela paciência e dedicação durante estes últimos quatro anos.

Ao coordenador do programa de pós-graduação em Ciência de Materiais, Prof. Dr. Eduardo Enrique L. Falcão, pelas dicas.

A todos os professores, técnicos, estudantes de IC, que colaboraram com neste trabalho direta ou indiretamente.

Aos meus amigos Viviana González Velázquez, Aarón Morelos Gómez, Rafael Martínez, que me apoiaram para o desenvolvimento deste trabalho com dicas, artigos e discussões.

Ao Dr. Manuel Pérez Caro quem me incentivou a começar e terminar meu doutorado, pelas dicas, colaboração e indicações para desenvolver o tema.

Aos meus amigos mexicanos no Brasil Alicia E. Chávez G, Juan C. Medina Llamas, J. Jarib Alcaraz E.

Aos meus amigos brasileiros em especial a Daniela R. B. Valadão.

A minhas irmãs M. Victoria G. Rodríguez e Maria de Jesús G. Rodríguez.

A todas as pessoas que estiveram apoiando-me durante todo este tempo.

Insanity: doing the same thing over and over again and expecting different results.  
(Albert Einstein)

A un ser humano se le puede quitar todo en la vida, menos su conocimiento, sus pensamientos y sus sueños, que son ideas positivas cargadas de ilusión y de esperanza.

(Linares)

## RESUMO

Atualmente o grafeno tem sido considerado uma nanoestrutura ideal para diversas aplicações, porém o processo de síntese em longa escala ainda é um desafio, sendo o grafeno oxidado (GO) uma possível solução para obter o grafeno em grande quantidade. Neste trabalho sintetizamos GO utilizando método de Hummers ao qual introduzimos modificações de modo a diminuir os gases tóxicos produzidos durante a síntese. De modo a não alterar as propriedades do grafeno devido à introdução de grupos funcionais existentes no GO utilizamos dois processos de redução, um químico e outro térmico. O grafeno obtido por ambos processos foi caracterizado do ponto de vista estrutural, morfológico e óptico. Os resultados revelaram que o grafeno reduzido (RGO) apresentava na forma de bicamada, com uma alta área superficial ( $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Foi observado também no espectro UV-Vis, um deslocamento de comprimento de onda da ordem de 40 nm para energias maiores e uma diminuição de 50% do número de defeitos em relação ao GO, devido a eliminação de grupos funcionais, pelo processo de redução. Utilizamos o mesmo processo de síntese do RGO para produzir nanofitas de carbono. As nanofitas apresentam propriedades similares ao grafeno, embora estas não dependam somente do número de folhas, como no caso do grafeno. As propriedades elétricas das nanofitas dependem fortemente de sua largura. Assim, para o controle da largura das nanofitas, utilizamos o método de Tour para a abertura de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs). As nanofitas sintetizadas possuem comprimentos em torno de 5  $\mu\text{m}$  e larguras em torno de 150 nm, e com número de folhas menor ou igual a 5. Além da síntese do grafeno e das nanofitas utilizamos nanopartículas magnéticas para decorar estas nanoestruturas, visando obter materiais com propriedades catalíticas, magnéticas e biocompatíveis. Utilizamos essas nanoestruturas para estudar suas possíveis aplicações no desenvolvimento de capacitores, na remoção de corantes e como sensor de biomoléculas.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas. Grafeno. Grafeno oxidado. Nanofitas de carbono.

## ABSTRACT

### **Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene nanoribbons**

Due to its excellent properties graphene has been established as a very good candidate in many potential applications. However, one of the main challenge for achieving that is the massive production of this material. Graphene oxide (GO) has been suggested as a possible route to face this concern taking the great advantage of its large scale production. In this work, we synthesize GO using the well-known Hummers method with some modifications in order to reduce the production of toxic gases. Furthermore, reduction of GO was performed to keep physical properties to be the most closest to graphene by eliminating functional groups attached to the GO. Then, the obtained reduced graphene oxide (RGO) was characterized structural and morphologically. Those studies reveal that the RGO has at least 2 sheets, a high surface area ( $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and a reduction of defects very close to a half of that in GO. Synthesis of graphene nanoribbons was also explored using the Tour procedure. Our results suggest the successful synthesis of nanoribbons with typical dimensions of 5  $\mu\text{m}$  in length, width of 150 nm and composed of less than 5 sheets. Decoration of graphene and graphene nanoribbons with magnetic particles was achieved to study biocompatibility, catalytic and magnetic properties. Finally, some applications with the synthesized materials are developed in the field of capacitors, colorant removal and biosensors.

**Keywords:** Nanostructures. Graphene oxide. Nanoribbons

## Lista de siglas

|                                                    |                                |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Microscópio eletrônico de transmissão              | <b>TEM</b>                     |
| Nanotubos de carbono de múltiplas camadas          | <b>MWCNTs</b>                  |
| Nanotubos de carbono de única camada               | <b>SWCNTs</b>                  |
| Bucky-Fulereo (60 átomos de carbono)               | <b>C60</b>                     |
| Nanotubos de carbono                               | <b>CNTs</b>                    |
| Deposição química de vapor                         | <b>CVD</b>                     |
| Deposição química de vapor de plasma enriquecido   | <b>PECVD</b>                   |
| Grafeno oxidado                                    | <b>GO</b>                      |
| Grafeno reduzido                                   | <b>GOR</b>                     |
| Microscópio eletrônico de varredura                | <b>SEM</b>                     |
| Difração de raios-X                                | <b>XRD</b>                     |
| Espectroscopia de raios X por dispersão em energia | <b>EDX</b>                     |
| Difração de elétrons de área selecionada           | <b>SAED</b>                    |
| Eletrodo de trabalho                               | <b>WE</b>                      |
| Eletrodo de referencia                             | <b>RE</b>                      |
| Eletrodo auxiliar                                  | <b>CE</b>                      |
| Grafeno reduzido termicamente                      | <b>GORT</b>                    |
| Grafeno oxidado em pó                              | <b>GO-P</b>                    |
| Grafeno oxidado em membrana                        | <b>GO-M</b>                    |
| Grafeno reduzido quimicamente com hidrazina        | <b>GORQ</b>                    |
| Tamanho do cristalito do plano basal (XRD)         | <b><math>L_{a(100)}</math></b> |
| Distância interplanar (XRD)                        | <b><math>L_{c(002)}</math></b> |
| Número de folhas                                   | <b><math>N_L</math></b>        |
| Espessura do cristalito                            | <b><math>D_{GP}</math></b>     |
| Proporção de intensidades dos picos G e D          | <b><math>I_D/I_G</math></b>    |
| Distância de defeitos                              | <b><math>L_D</math></b>        |
| Densidade de defeitos                              | <b><math>N_D</math></b>        |
| Deslocamento dos dois picos $D_1$ e $D_2$ no Raman | <b><math>\delta_D</math></b>   |

|                                                             |                                         |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Proporção da intensidade do pico G e 2D                     | $I_G/I_{2D}$                            |
| Nanofitas de carbono                                        | <b>GNRs</b>                             |
| Nanofitas oxidadas de carbono                               | <b>GONRs</b>                            |
| Grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas     | <b>RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>  |
| Nanopartículas magnéticas                                   | <b>NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>  |
| Nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas | <b>GNRs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> |
| Carbono amorfo                                              | <b>a-C</b>                              |

# SUMÁRIO

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                     | <b>16</b> |
| <b>1.1. O Carbono e seus alótropos.....</b>                   | <b>17</b> |
| 1.1.1. Carbono amorfo.....                                    | 20        |
| 1.1.2. Diamante.....                                          | 21        |
| 1.1.3. Grafite.....                                           | 21        |
| <b>1.2. Alótropos de baixa dimensionalidade.....</b>          | <b>22</b> |
| 1.2.1. Fullerenos.....                                        | 23        |
| 1.2.2. Nanotubos de carbono.....                              | 23        |
| 1.2.3. Grafeno.....                                           | 25        |
| 1.2.4. Nanofitas de carbono.....                              | 26        |
| 1.2.5. Características gerais dos alótropos de carbono.....   | 27        |
| <b>1.3. Síntese de Grafeno.....</b>                           | <b>28</b> |
| 1.3.1. Exfoliação e clivagem.....                             | 29        |
| 1.3.2. Deposição química de vapor.....                        | 30        |
| 1.3.3. Deposição química de vapor enriquecida por plasma..... | 30        |
| 1.3.4. Exfoliação do grafite oxidado.....                     | 31        |
| <b>1.4. Síntese de nanofitas de carbono.....</b>              | <b>34</b> |
| 1.4.1. Deposição química de vapor.....                        | 34        |
| 1.4.2. Esfoliação e Intercalação.....                         | 35        |
| 1.4.3. Processo físico-químico.....                           | 36        |
| 1.4.4. Elétrico.....                                          | 36        |
| 1.4.5. Catalítico.....                                        | 37        |
| 1.4.6. Químico.....                                           | 38        |
| 1.4.7. Automontagem.....                                      | 38        |
| <b>Justificativa e Objetivos.....</b>                         | <b>41</b> |



|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>                                                                              | <b>43</b> |
| <b>2.1. Grafeno.....</b>                                                                                        | <b>44</b> |
| 2.1.1. Síntese de grafeno oxidado pelo método de Hummers.....                                                   | 44        |
| 2.1.2. Redução química.....                                                                                     | 45        |
| 2.1.2.1. <i>Hidrazina – Hidreto de sódio e boro – Ácido tânico.....</i>                                         | <i>46</i> |
| 2.1.3. Redução térmica.....                                                                                     | 48        |
| <b>2.2. Nanofitas de carbono.....</b>                                                                           | <b>49</b> |
| 2.2.1. Síntese de nanofitas oxidadas.....                                                                       | 49        |
| 2.2.2. Síntese de nanotubos de carbono múltiplas camadas.....                                                   | 49        |
| 2.2.3. Síntese de nanofitas reduzidas.....                                                                      | 51        |
| <b>2.3. Decoração de nanopartículas magnéticas no grafeno e nanofitas.....</b>                                  | <b>51</b> |
| 2.3.1. Síntese de grafeno decorado com nanopartículas magnéticas $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 51        |
| 2.3.2. Síntese de grafeno decorado com nanopartículas magnéticas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....           | 52        |
| 2.3.3. Síntese de nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....        | 53        |
| <b>2.4. Técnicas de caracterização.....</b>                                                                     | <b>54</b> |
| 2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....                                                                 | 54        |
| 2.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão.....                                                               | 55        |
| 2.4.3. Difração de raios-X.....                                                                                 | 56        |
| 2.4.4. Espectroscopia de infravermelho.....                                                                     | 57        |
| 2.4.5. Espectroscopia Raman.....                                                                                | 57        |
| 2.4.6. Espectroscopia uv-visível.....                                                                           | 58        |
| 2.4.7. Porosimetria.....                                                                                        | 58        |
| 2.4.8. Medidas de magnetização vs campo.....                                                                    | 58        |
| 2.4.9. Medidas eletroquímicas (Voltametria cíclica/espectroscopia de impedância).....                           | 59        |
| <b>3. RESULTADO E DISCUSSÃO (GRAFENO).....</b>                                                                  | <b>61</b> |
| <b>3.1. Estrutura e morfologia do grafeno.....</b>                                                              | <b>62</b> |

|                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno oxidado.....                                                               | 64        |
| 3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno oxidado reduzido.....                                                      | 64        |
| 3.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão do grafeno oxidado reduzido.....                                                    | 65        |
| <b>3.2. Difração de raios-X do grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.....</b>                                      | <b>66</b> |
| <b>3.3. Espectroscopia da transformada de Fourier no infravermelho, grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.....</b> | <b>69</b> |
| 3.3.1. Espectro infravermelho do grafite.....                                                                                    | 69        |
| 3.3.2. Espectro infravermelho do grafeno oxidado.....                                                                            | 70        |
| 3.3.3. Espectro infravermelho do grafeno oxidado reduzido.....                                                                   | 71        |
| <b>3.4. Espectroscopia Raman, grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.....</b>                                       | <b>72</b> |
| 3.4.1. Espectroscopia Raman do grafite.....                                                                                      | 72        |
| 3.4.2. Espectroscopia Raman do grafeno oxidado.....                                                                              | 74        |
| 3.4.3. Espectroscopia Raman do grafeno reduzido quimicamente.....                                                                | 75        |
| 3.4.4. Espectroscopia Raman do termicamente grafeno oxidado reduzido.....                                                        | 77        |
| <b>3.5. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.....</b>                                         | <b>78</b> |
| 3.5.1. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado.....                                                                         | 79        |
| 3.5.2. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado reduzido.....                                                                | 80        |
| <b>3.6. Porosimetria.....</b>                                                                                                    | <b>81</b> |
| <b>4. RESULTADO E DISCUSSÃO (NANOFITAS).....</b>                                                                                 | <b>82</b> |
| <b>4.1. Estrutura e morfologia das nanofitas.....</b>                                                                            | <b>83</b> |
| 4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura do nanotubos de carbono múltiplas camadas.....                                        | 84        |
| 4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos múltiplas camadas.....                                                | 85        |
| 4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas oxidadas.....                                                           | 86        |

|                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura das reduzidas nanofitas.....                                                                                | 87         |
| 4.1.5. Microscopia de transmissão eletrônica de varredura das reduzidas nanofitas.....                                                                 | 88         |
| <b>4.2. Difração de raios-X dos nanotubos múltiplas camadas, nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas.....</b>                                         | <b>89</b>  |
| <b>4.3. Espectroscopia da transformada de Fourier no infravermelho, dos nanotubos múltiplas camadas, nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas.....</b> | <b>91</b>  |
| 4.3.1. Espectro infravermelho dos nanotubos múltiplas camadas.....                                                                                     | 92         |
| 4.3.2. Espectro infravermelho das nanofitas oxidadas.....                                                                                              | 93         |
| 4.3.3. Espectro infravermelho das nanofitas reduzidas.....                                                                                             | 94         |
| <b>4.4. Espectroscopia Raman da obtenção das nanofitas de carbono.....</b>                                                                             | <b>95</b>  |
| 4.4.1. Espectroscopia Raman dos nanotubos múltiplas camadas.....                                                                                       | 96         |
| 4.4.2. Espectroscopia Raman das nanofitas oxidadas.....                                                                                                | 98         |
| 4.4.3. Espectroscopia Raman das nanofitas reduzidos por hidrazina.....                                                                                 | 100        |
| <b>4.5. Espectroscopia UV/visível das nanofitas.....</b>                                                                                               | <b>102</b> |
| 4.5.1. Espectroscopia UV/visível das nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas.....                                                                     | 103        |
| <b>5. RESULTADO E DISCUSSÃO (GRAFENO DECORADO).....</b>                                                                                                | <b>104</b> |
| <b>5.1. Estrutura e morfologia do grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                                     | <b>105</b> |
| 5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno reduzido e do grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.....                                | 106        |
| 5.1.2. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia do grafeno reduzido e grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.....                    | 107        |
| <b>5.2. Difração de raios-X do grafeno reduzido e do grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                           | <b>108</b> |
| <b>5.3. Espectro infravermelho do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                        | <b>108</b> |
| <b>5.4. Espectro Raman do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                                | <b>110</b> |
| <b>5.5. Medidas magnéticas do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas</b>                                                            |            |

|                                                                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| magnéticas.....                                                                                                                                 | 112        |
| <b>6. RESULTADO E DISCUSSÃO (NANOFITAS DECORADAS).....</b>                                                                                      | <b>114</b> |
| <b>6.1. Estrutura e morfologia das nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas.....</b>                                                   | <b>115</b> |
| 6.1.1. Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas.....                                 | 115        |
| 6.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão das nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas.....                               | 116        |
| <b>6.2. Difração de raios-X do grafeno reduzido e do grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                    | <b>118</b> |
| <b>6.3. Espectro infravermelho do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                              | <b>120</b> |
| <b>6.4. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                      | <b>122</b> |
| 6.4.1. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _S1)..... | 123        |
| 6.4.2. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _S2)..... | 124        |
| 6.4.3. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _S3)..... | 126        |
| <b>6.5. Medidas magnéticas do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.....</b>                                     | <b>128</b> |
| <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                                              | <b>129</b> |
| <b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>                                                                                                                |            |
| <b>Referências.....</b>                                                                                                                         | <b>134</b> |
| <b>Anexos.....</b>                                                                                                                              | <b>142</b> |

---

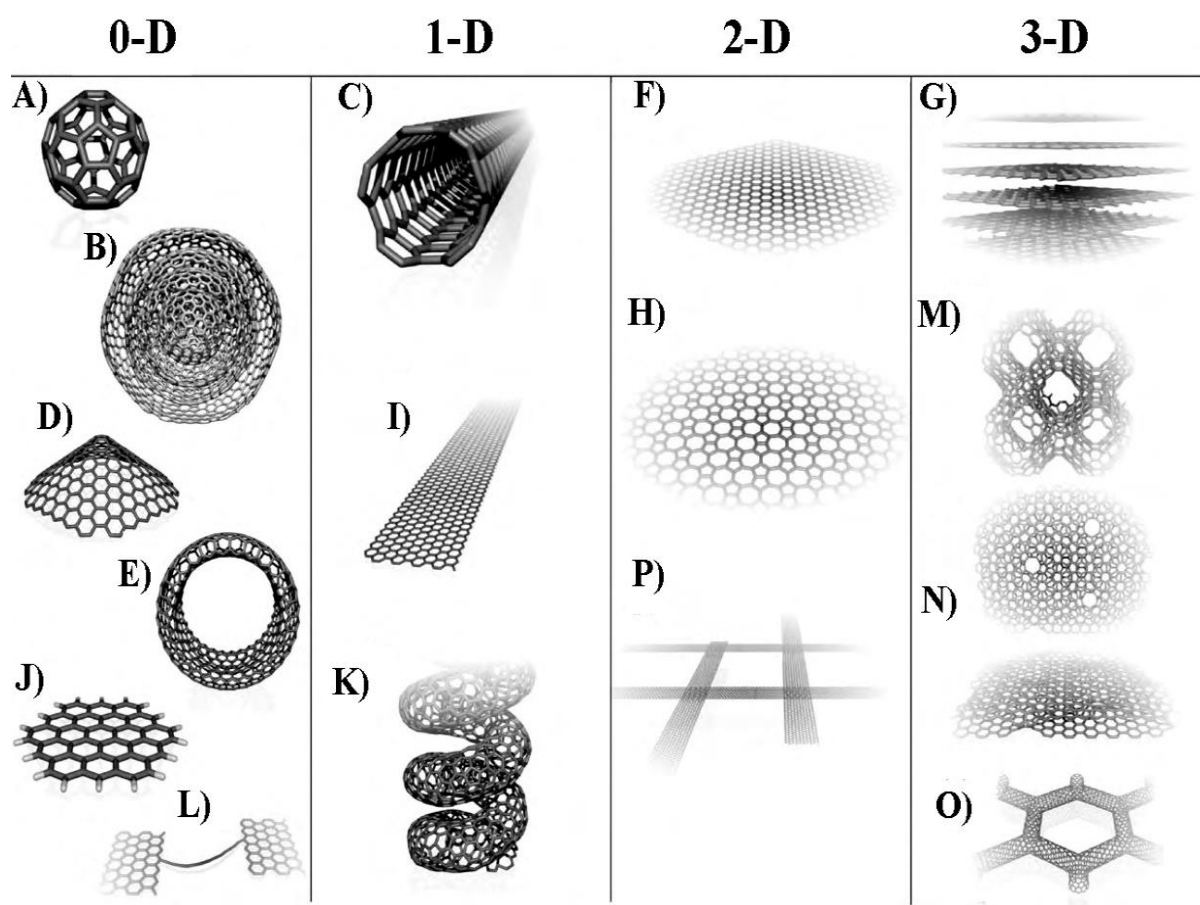
## 1. INTRODUÇÃO

Desde o início da era das nanociências e nanotecnologias, os pesquisadores têm interesse na criação de novos materiais de baixa dimensionalidade para a fabricação de materiais e de dispositivos inovadores, usando as metodologias de síntese *top down* e *bottom up*. A metodologia de *top down* consiste na obtenção de nanomateriais partindo de materiais massivos (*bulk*) até chegar às nanoestruturas. Por exemplo, a exfoliação do grafite para obtenção do grafeno<sup>1</sup>. O método de *bottom up* consiste em arranjar alguns átomos em nanoestruturas, por exemplo, os monômeros de polímeros de carbono para nanofitas de grafeno<sup>1, 2</sup>. Uma destas primeiras ideias de síntese de materiais de *top down* e de *bottom up*, foi sugerida por Richard Feynman em 1959 com a palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom”; perguntando: “pode-se modificar as propriedades dos materiais, se vocês poderão manipular os átomos à vontade?”<sup>3</sup>. Portanto, os processos de síntese podem levar à criação de novos materiais gerando propriedades únicas. Neste capítulo relatamos os estudos das sínteses de nanoestruturas de carbono. O carbono é um dos elementos químicos mais versáteis para a formação de materiais, devido a sua diversidade de formação de distintos alótropos com propriedades distintas. O foco do capítulo é a síntese de grafeno e de nanofitas de carbono, nanomateriais que na atualidade apresentam-se como uma nova geração de nanoestruturas com propriedades extraordinárias para diversas aplicações tecnológicas.

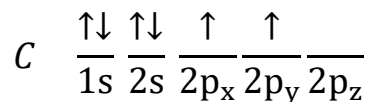
### 1.1. O Carbono e seus alótropos.

O carbono é um dos elementos quimicamente que pode apresentar-se uma forma de diversos alótropos, tem baixo custo, abundante na terra e tem capacidade de formar diferentes compostos químicos. Essas características fazem com que os compostos e materiais a base de carbono sejam versáteis para diversas aplicações. Atualmente, sabemos que os carbonos apresentam diferentes arquiteturas em baixa dimensionalidade e este tem uma grande variedade de propriedades físicas, químicas, mecânicas e óticas. As nanoestruturas alotrópicas do carbono podem ser nanotubos de carbono, fulerenos, nanocébulas de grafite, nanofitas, grafeno, nanocones <sup>4</sup>, e assim por diante<sup>5</sup>. Na Figura 1.1 mostramos alguns alótropos de carbono, sendo que alguns destes alótropos são apenas supostos e outros são, de fato, sintetizados.

**Figura 1.1.** Alótropos de carbono. A) Buckyfullereno. B) Cebola de grafite. C) Nanotubos de carbono. D) Nanocones. E) Nanotoróide. F) Grafeno. G) Grafite. H) Heackelite. I) Nanofitas. J) Cluster de grafeno. K) Nanotubo helicodal. L) Nanofita de carbono. M) Schwarzite. N) Nanoespumas de carbono. O) Rede de nanotubos de carbono. P) Rede de nanofitas de carbono. (Figura reimpressa da referência 4).



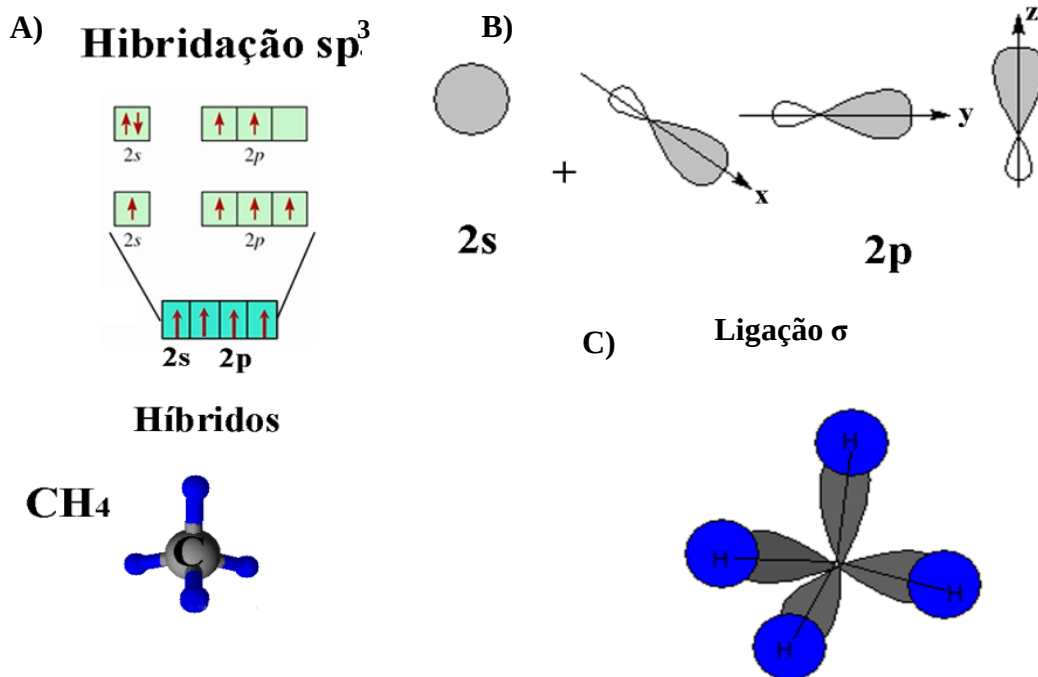
O átomo de carbono tem seis elétrons e são distribuídos seus orbitais: ( $1s^2$ ), ( $2s^2$ ) e ( $2p^2$ )<sup>5; 6</sup>. No plano tridimensional o orbital 2p tem capacidade para acomodar seis elétrons: dois no eixo dos x, dois no eixo dos y e dois no eixo dos z. Os dois últimos elétrons do carbono são colocados nos orbitais  $2p_x$  e no  $2p_y$ . O orbital  $2p_z$  fica vazio conforme mostrado abaixo:



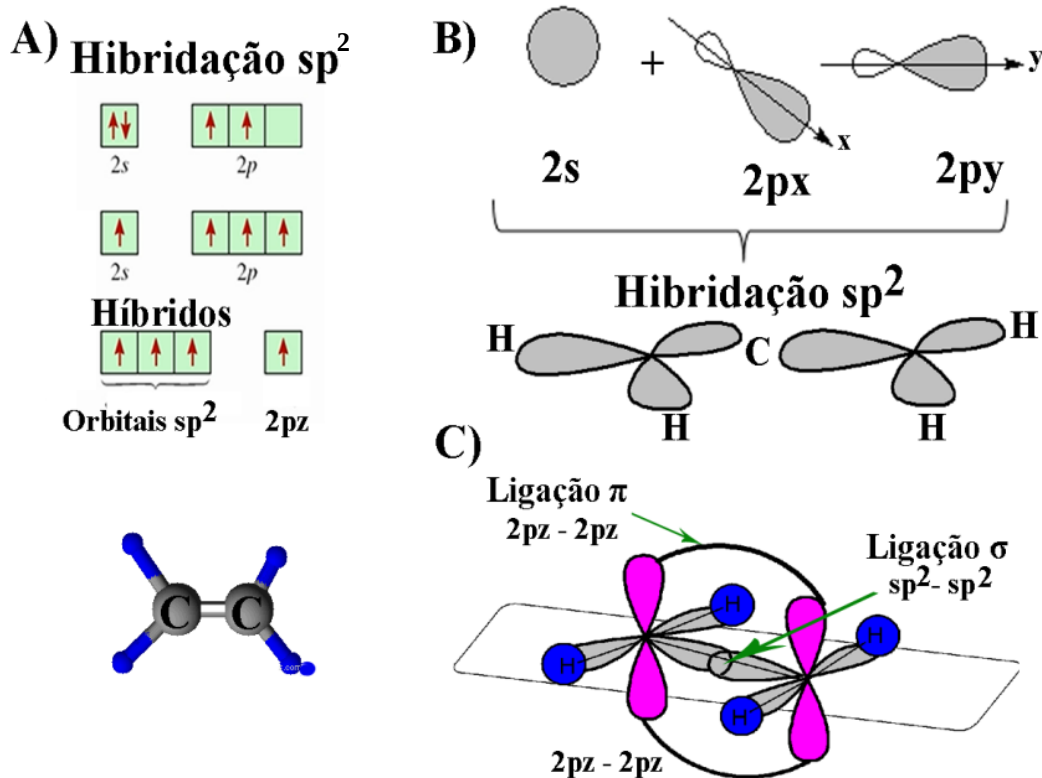
Desta forma, o estado energético do carbono é instável e ele pode formar ligações com outros átomos que tenham elétrons disponíveis. No entanto, o carbono naturalmente pode redistribuir seus elétrons em cada orbital e formar os chamados orbitais híbridos, o que faz com que seja considerado alótropo. Os orbitais dos alótropos de carbono têm influência sobre as propriedades das estruturas. Se cada carbono é ligado por uma hibridação  $sp^3$ , podemos dizer que os átomos não estão no mesmo plano. No caso da hibridação  $sp^2$ , todos os átomos estão no mesmo plano e os elétrons podem ser condutores. As ligações entre átomos de carbono podem ser classificadas como: ligações  $\sigma$  (sigma) e ligações  $\pi$  (pi). A ligação  $\sigma$  é formada por dois orbitais atômicos, simétricos à rotação relativa ao eixo da ligação. Esta ligação é forte, rígida e os elétrons estão localizados. A ligação  $\pi$  não é forte e os elétrons estão deslocalizados, fato esse importante para a mobilidade eletrônica<sup>6</sup>. Então a hibridação ocorre quando um dos elétrons do orbital 2s é colocado em um dos orbitais 2p.

A Figura 1.2, mostra o processo de hibridação  $sp^3$ . A Figura 1.2 A mostra o estado fundamental e o estado excitado do carbono formando híbridos. A Figura 1.2 B mostra os orbitais excitados do carbono, sendo combinado o orbital 2s com os orbitais  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , formando quatro orbitais híbridos com ligação  $\sigma$ . A Figura 1.3 A mostra a hibridação  $sp^2$ , onde o estado fundamental foi mudado ao estado excitado do carbono para hibridizar. O orbital 2s hibridiza com os orbitais  $2p_x$ ,  $2p_y$ , formando três híbridos, sendo conhecido como hibridação  $sp^2$ , devido que só tem duas hibridações no orbital 2p. A Figura 1.3 B mostra os orbitais no estado excitado do carbono sendo combinados para hibridizar-se em  $sp^2$ . A Figura 1.3. C mostra as ligações  $\pi$  e  $\sigma$  formadas através da hibridação  $sp^2$ . A Figura 1.4 A mostra a hibridização  $sp$ , sendo esta formada com orbitais 2s e 2p e a Figura 1.4 B mostra os orbitais 2s e 2p combinando-se. A Figura 1.4 C mostra as ligações  $\pi$  e  $\sigma$ , formadas pela hibridação  $sp$ . Deste modo, os alótropos têm diferentes propriedades eletrônicas de acordo as ligações e hibridação dos átomos de carbono.

**Figura 1.2.** Hibridação  $sp^3$  na molécula de metano. A) Forma normal dos orbitais do carbono. B) Arranjo dos orbitais formando hibridação  $sp^3$ . C) Orbitais  $sp^3$  têm um arranjo uma forma tetraédrica com ângulos de  $109,5^\circ$ .

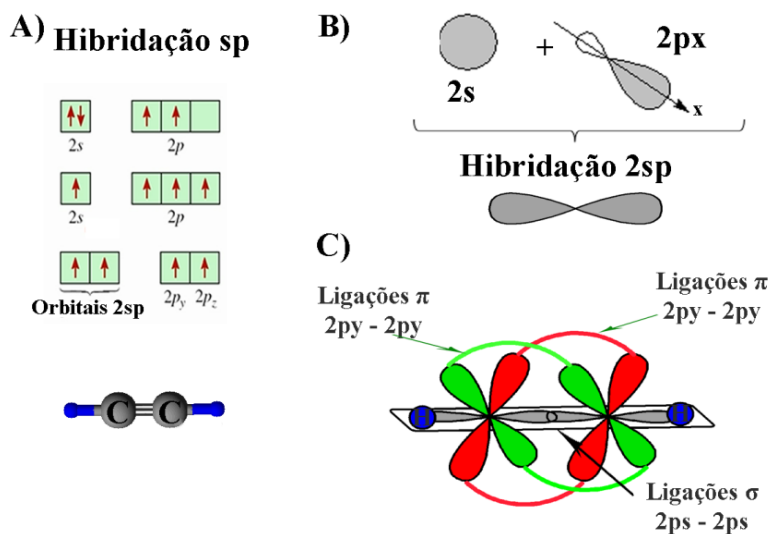


**Figura 1.3.** Hibridação  $sp^2$  na molécula de etileno. (A) Forma normal de orbitais de carbono. (B) Arranjo dos orbitais formando hibridação  $sp^2$ . (C) Orbitais  $sp^2$  têm um arranjo de forma planar com ângulos de  $120^\circ$ , formando 4 ligações sigma C-H, 1 ligação sigma C-C, 1 ligação  $\pi$  C-C.





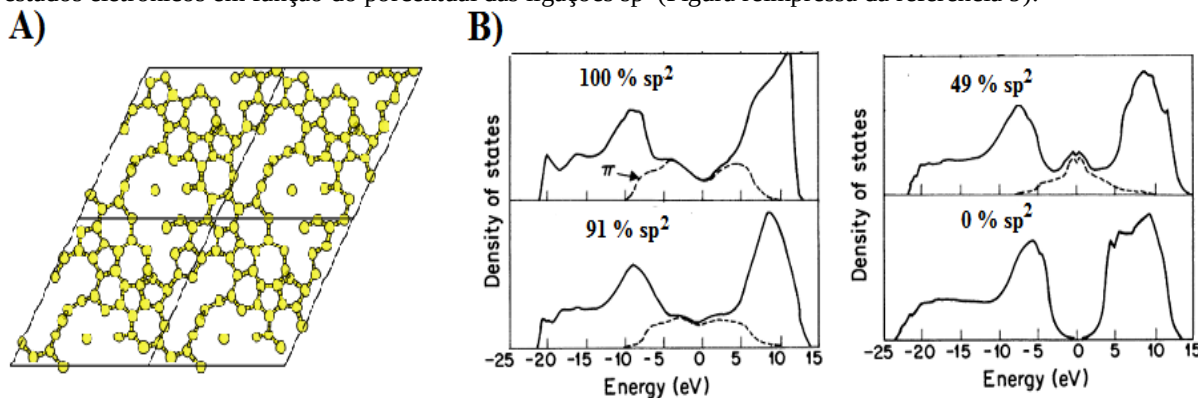
**Figura 1.4.** Hibridação  $sp$  na molécula de acetileno. (A) Forma normal dos orbitais do carbono. (B) Arranjo dos orbitais formando hibridação  $sp$ . (C) Orbitais  $sp$  têm um arranjo de forma linear com ângulos de  $180^\circ$ , formando ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .



### 1.1.1. Carbono amorfo.

O carbono amorfo (do inglês a-C) pode ser considerado um alótropo de carbono, embora tenha uma estrutura não cristalina (Figura 1.5 A<sup>7; 8</sup>). O a-C pode ser composto por orbitais de hibridações  $sp^2$  e orbitais de hibridações  $sp^3$  e pode ter várias camadas de átomos de carbono com possíveis ilhas na superfície das camadas, possuindo grandes quantidades de ligações  $sp^3$ , dotando-o de dureza e resistência mecânica. Assim, as propriedades eletrônicas do a-C dependem do número de orbitais  $sp^2$  presentes. Uma maior quantidade de orbitais  $sp^2$  forma a estrutura mais condutora<sup>8; 9</sup>. A Figura 1.5 B mostra a densidade de estados em função da porcentagem dos orbitais  $sp^2$ . Portanto quanto menor quantidade de  $sp^2$ , mais isolante é o material (o *gap* do a-C é 2,7 eV)<sup>9</sup>.

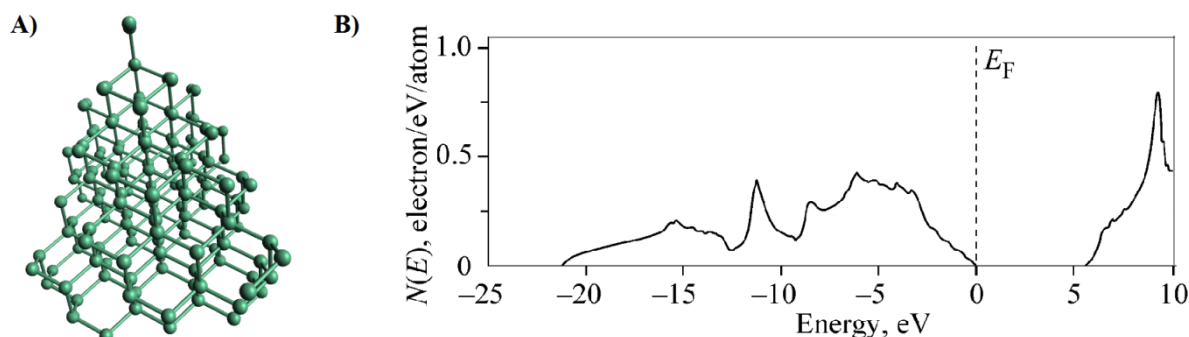
**Figura 1.5.** Carbono amorfo. A) Estrutura do carbono amorfo mostrando que a mesma não apresenta ordem nos átomos de carbono. (Figura reimpressa da referência 8). B) Cálculos de primeiros princípios da densidade de estados eletrônicos em função do percentual das ligações  $sp^2$  (Figura reimpressa da referência 9).



### 1.1.2. Diamante.

O diamante tem estrutura cristalina cúbica de fase centrada (FCC) e os orbitais de hibridação envolvidos nas ligações são do tipo  $sp^3$  (Figura 1.6 A)<sup>10</sup>. Devido a isto forma um arranjo de átomos tridimensional inflexível, o que faz ser rígido e ter uma alta condutividade térmica<sup>10; 11</sup>. As propriedades do diamante dependem do arranjo dos átomos e das impurezas na estrutura. Normalmente, o diamante tem um *gap* de 5,5 eV. Como pode ser observado na densidade de estados mostrado na Figura 1.6 B<sup>10</sup>.

**Figura 1.6.** Diamante. A) Modelo da estrutura cristalina FCC. B) Cálculos de primeiros princípios da densidade de estados mostrando o *gap* de 5,5 eV. (Figura reimpressa da referência 10).

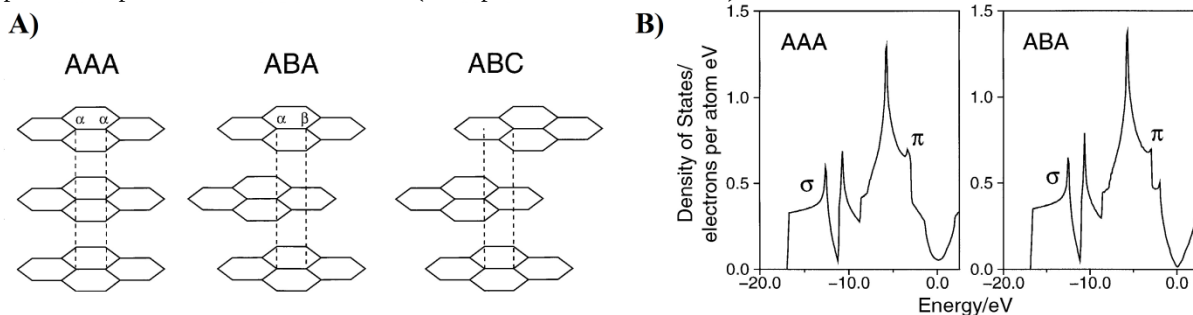


### 1.1.3. Grafite.

O grafite é uma das estruturas mais estáveis à temperatura ambiente e podemos dizer que é uma estrutura cristalina perfeita. É construído de camadas de átomos de carbono e essas são empilhadas umas em cima das outras que são mantidas por forças de Van de Waals<sup>12; 13</sup>. A superfície destas camadas é formada por arranjos hexagonais de átomos. Os átomos no interior das camadas estão ligados covalentemente e formam orbitais híbridos  $sp^2$ . Os espaçamentos entre os átomos no plano basal é 1,42 Å e o espaçamento entre as camadas é 3,35 Å<sup>4; 12; 13</sup>. A Figura 1.7 A mostra a estrutura do grafite e esta pode ter três tipos de empilhamentos (AAA, ABA, ABC)<sup>13; 14</sup>. De acordo com o arranjo da estrutura do grafite AAA, ABA ou ABC, esta tem uma densidade de estados diferente (Figura 1.7 B), por que diferentes empilhamentos levam a diferentes interações entre os átomos de carbono. Além disso, o grafite tem orbital  $\pi$  da hibridização  $sp^2$  e os elétrons podem ser facilmente excitados ao nível superior  $\pi^*$  (Homo  $\pi$  –Lumo  $\pi^*$ ), fazendo com que o grafite seja um bom condutor

de eletricidade. Assim, os orbitais  $\pi$  tem um papel fundamental no transporte eletrônico dos alótropos do carbono<sup>14</sup>.

**Figura 1.7.** Grafite. A) Diferentes sequências de empilhamento AAA, ABA e ABC. B) Densidade de estados para os empilhamentos AAA e ABA. (Reimpresso da referência 14).



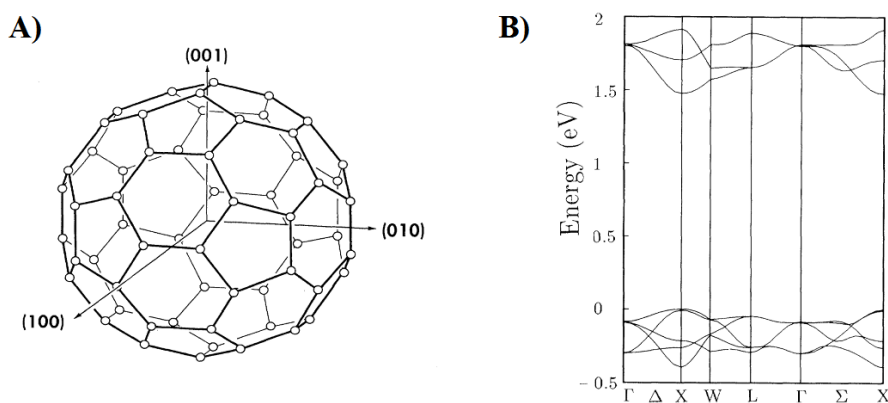
## 1.2. Alótropos do carbono baixa dimensionalidade.

A descoberta do “*Buckyfullerene*” ( $C_{60}$ ), em 1985<sup>15</sup> despertou o interesse dos pesquisadores na procura de novas formas alotrópicas de baixa dimensionalidade do carbono. Em 1980, Iijima<sup>16</sup> mostrou imagens de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês TEM), de cebolas de grafite (Figura 1.1 B), que foram interpretadas por Mckay e Kroto<sup>17</sup> como sendo icosaedros de fulerenos ( $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$ ). Em 1992, Ugarte<sup>18</sup> mostrou a reconstrução do grafite poliédrico, propondo a nova forma alotrópica do carbono conhecida como fulerenos. Em 1976, Endo e seus colaboradores<sup>19</sup> foram os primeiros a apresentar a existência dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas (do inglês MWCNTs). No entanto, essa descoberta não teve muito impacto até que no início de 1991 Iijima e seus colaboradores<sup>20</sup> mostraram imagens de nanotubos de carbono de múltiplas camadas por meio de TEM. Em 1993, o mesmo grupo produziu nanotubos de carbono de uma única camada (do inglês SWCNTs)<sup>21</sup>. Posteriormente, algumas estruturas de carbono de baixa dimensionalidade foram sintetizadas com sucesso. Na última década, em 2004, Novoselov e Geim<sup>22</sup> apresentaram o grafeno, o material básico para a construção das estruturas de baixa dimensionalidade e outras formas alotrópicas do carbono com hibridização  $sp^2$ <sup>23; 24</sup>. Esses alótropos possuem grande relevância pelas diversas propriedades gerando um mundo de aplicações em áreas multidisciplinares.

### 1.2.1. Fullerenos.

Os fullerenos são esferas de carbono, quase perfeitas, com diâmetro de aproximadamente  $7\text{\AA}$  e são estruturas de dimensionalidade zero<sup>4; 25</sup>. Foram descobertos por acaso durante os experimentos para compreender os mecanismos pelos quais as moléculas de cadeia longa de carbono são formadas no espaço inter-estelar<sup>15</sup>. O fullereno mais conhecido é “*buckyfullerene*” com sessenta átomos de carbono (Figura 1.8 A). A estrutura é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos, com uma distância entre primeiros vizinhos de átomos de carbono de  $1,44\text{\AA}$ , similar a distância dos átomos de carbono no grafite<sup>25; 26</sup>. A Figura 1.8 B mostra a estrutura de bandas do fullereno  $C_{60}$  com *gap* de aproximadamente  $1,5\text{ eV}$ <sup>27</sup>.

**Figura 1.8.** Fullereno. A) Nanoestrutura do  $C_{60}$ . B) Estrutura de bandas do cristal do  $C_{60}$  na fase cubica centrada nas caras fcc, mostrando um *gap* de  $1,5\text{ eV}$ . (Figura reimpressa da referência 27).

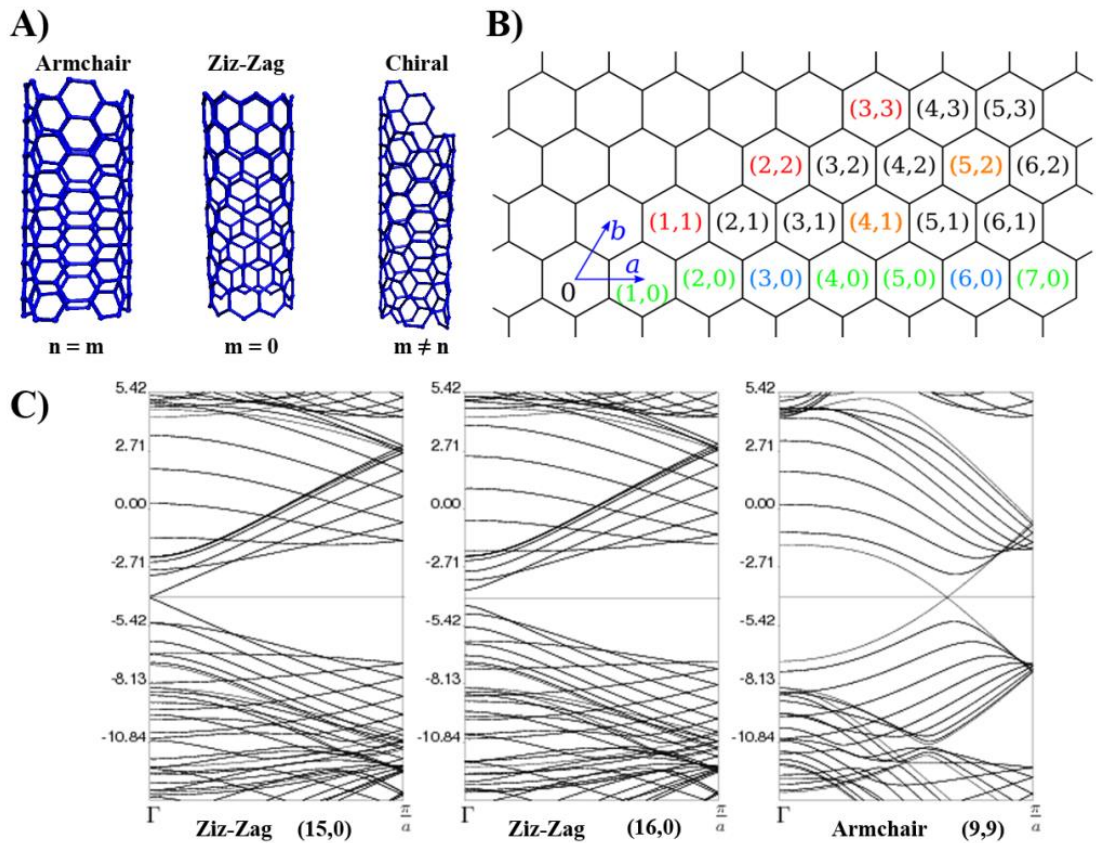


### 1.2.2. Nanotubos de Carbono.

Os nanotubos de carbono (do inglês CNTs) foram descobertos, inclusive antes dos fullerenos, e são formados por folhas enroladas de carbono com as extremidades em forma de semi-fullerenos<sup>28; 29</sup>, é possível formar três tipos de tubos: *armchair*, *zigzag*, *chiral*<sup>30</sup>. Dependendo da maneira como a folha de grafeno é enrolada (Figura 1.9 A), a estrutura de bandas de energia dos elétrons dos CNTs depende da forma como a folha foi enrolada levando os nanotubos serem metálicos ou semicondutores<sup>28</sup>. Os CNTs podem ser metálicos no caso em que a folha é enrolada do tipo *armchair* ou semicondutores se a folha é enrolada para formar um nanotubo tipo *zigzag* ou *chiral*. Os nanotubos com estrutura  $(n,m)$  onde  $m - n$  é múltiplo de três são metálicos<sup>30</sup>. A Figura 1.9 B mostra o vetor quiral e a forma como a folha é enrolada levando a um caráter metálico ou semicondutor do nanotubo. Na mesma figura, os vetores de cor vermelha são do tipo *armchair* metálicos, os das cores verde e azul são *zigzag*,

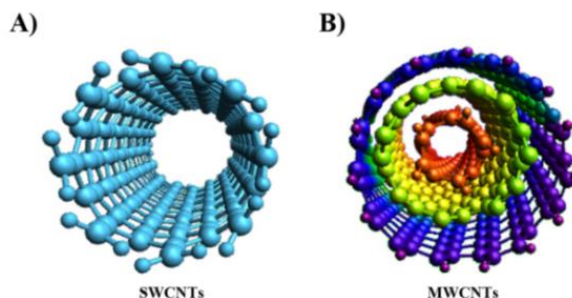
com comportamento semicondutor e metálico, respetivamente. Os cores preta e laranja representam CNTs de forma chiral, com comportamento semicondutor e metálico, respectivamente. A Figura 1.9 C mostra a estrutura de bandas de um *zigzag* (15,0) metálico com estados localizados no nível de Fermi, *zigzag* (16,0) semicondutor com um pequeno *gap* no nível de Fermi e *armchair* (9,9) metálico, com estados localizados no nível de Fermi<sup>31</sup>.

**Figura 1.9.** Nanotubos de carbono. A) Diferentes tipos de nanotubos *armchair*, *zigzag*, *chiral*. B) Representação esquemática do vetor quiral. C) Estrutura de bandas dos CNTs do tipo *zigzag* e *armchair* (Figura reimpressa da referência 31).



Os CNTs também podem ser classificados quanto ao número de camadas em dos tipos: nanotubos de carbono de múltiplas camadas e nanotubos de carbono de única camada (do inglês MWCNTs e SWCNTs). O diâmetro dos CNTs pode variar de 1-200 nm, depende do número de camadas. No caso dos SWCNTs, formados por uma única folha enrolada eles podem ter diâmetro variando entre 1-10 nm.<sup>29; 32</sup>. Para os MWCNTs, o diâmetro é maior, variando de 25 a 200 nm e têm uma distância entre as folhas enroladas de aproximadamente 0,335 Å<sup>29; 33</sup>. Ambos nanotubos possuem carbonos ligados em uma rede hexagonal com distância entre os primeiros vizinhos de 1,42 Å. A Figura 1.10 mostra os nanotubos SWCNTs e MWCNTs.

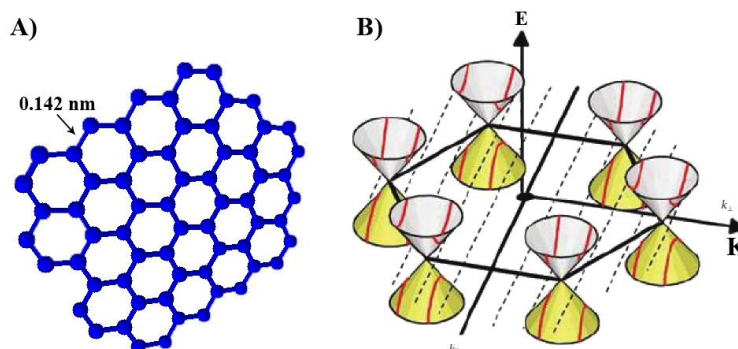
**Figura 1.10.** Nanotubos de carbono. A) Uma única camada. B) Múltiplas camadas.



### 1.2.3. Grafeno.

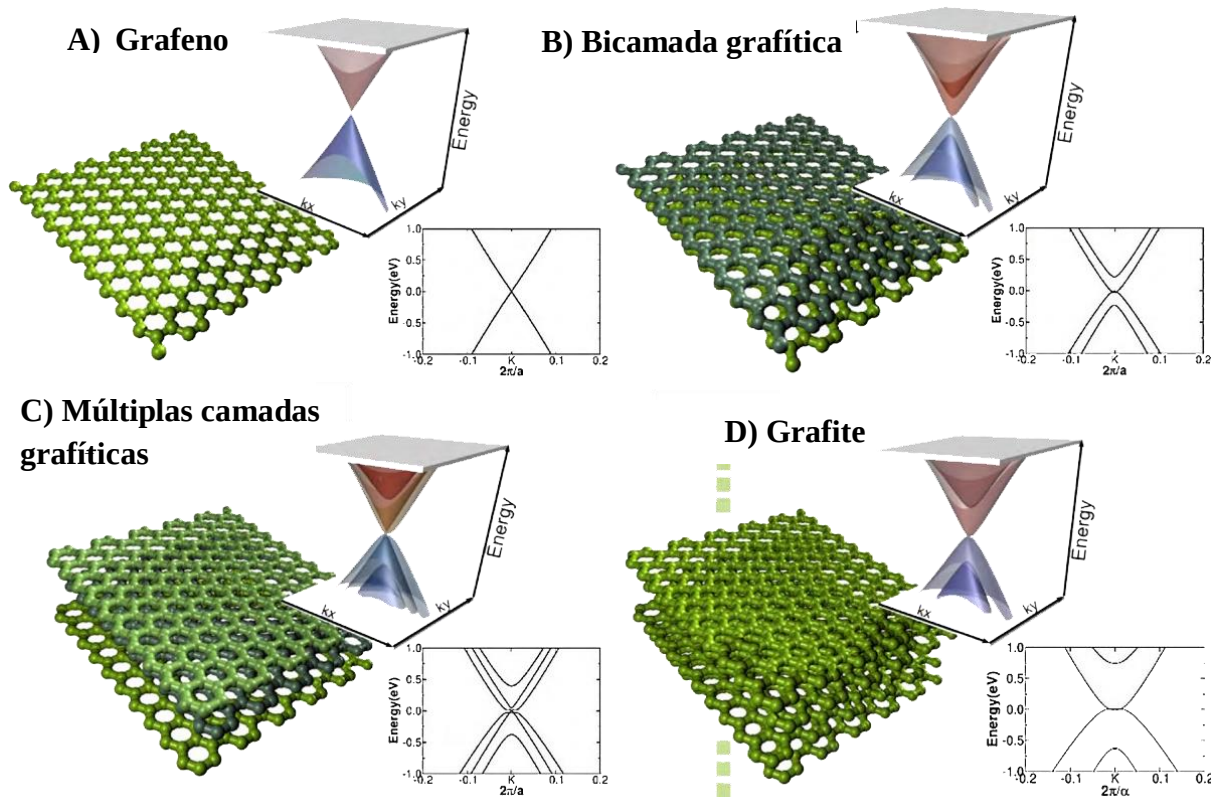
O grafeno é um alótropo de carbono, considerado a base de todas as nanoestruturas do tipo  $sp^2$  (Figura 1.11 A). É um cristal bidimensional com arranjo hexagonal que tem uma célula unitária com dois átomos de carbono distantes um do outro de  $1,42 \text{ \AA}$ <sup>34</sup>. Cada átomo tem um orbital s e dois orbitais p no plano (hibridização  $sp^2$ ). Um dos orbitais p contribui com a estabilidade da folha de grafeno formando ligações  $\sigma$  e outro orbital p hibridiza para formar as bandas  $\pi^*$  (condução) e  $\pi$  (valência)<sup>35</sup> sendo estas bandas as mais relevantes para o transporte de cargas. De acordo com a estrutura de bandas nos pontos K e K', observamos que as duas bandas  $\pi^*$  e  $\pi$  constituem dois cones, conhecidos como cones de Dirac (Figura 1.11 B)<sup>34; 35; 36</sup>. Nestes cones a relação de dispersão é linear no nível de Fermi e os portadores se comportam como se tivessem massa zero e tem velocidade de  $10^6 \text{ m s}^{-1}$ <sup>23</sup>, o que atribui ao grafeno excelentes propriedades da condução<sup>35; 37</sup>. No entanto, as propriedades de condutividade também dependem do número de folhas empilhadas<sup>4</sup>. Assim, as estruturas baseadas em grafeno podem ter uma, duas, ou mais folhas, o limite da formação da estrutura *bulk* pode ser refletido na estrutura de bandas, como mostra a Figura 1.12, onde observamos a estrutura de bandas do grafeno (bidimensional) até chegar ao grafite (*bulk*)<sup>4</sup>.

**Figura 1.11.** Esquema do grafeno. A) Arranjo hexagonal dos átomos de carbono. B) Cones de Dirac, Figura reimpressa da referência 35).





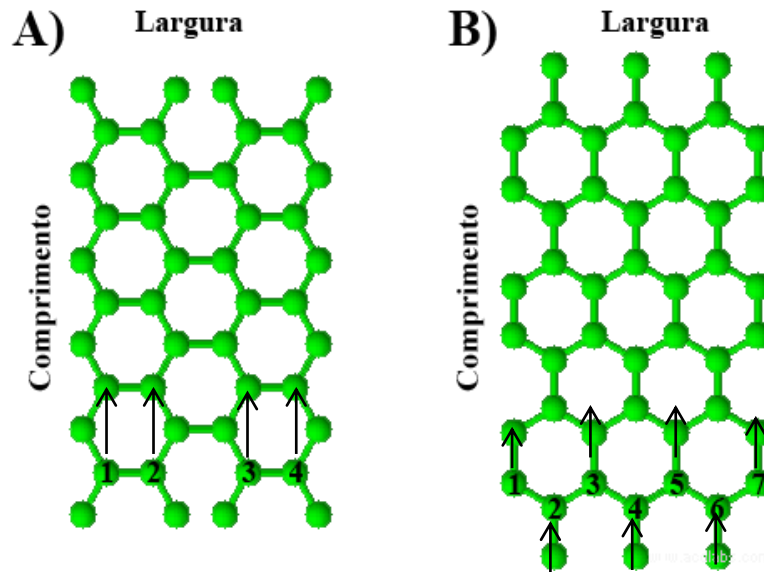
**Figura 1.12.** Estrutura de bandas do grafeno em função do número de folhas. A) Uma camada com duas bandas em forma de cone. B) Bicamada com quatro bandas em forma de cone sobreposto. C) Poucas camadas com sobreposição de vários cones, sendo achatada a ponta do cone no nível de Fermi. D) Material bulk (várias camadas) mostrando quatro bandas. (Figura reimpressa da referência 4).



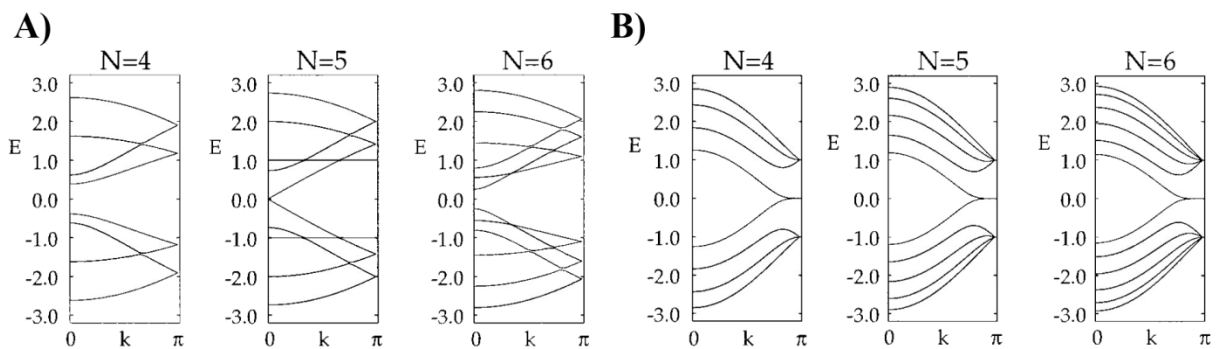
#### 1.2.4. Nanofitas de carbono.

As nanofitas são nanoestruturas similares ao grafeno, formadas por folhas de átomos de carbono com arranjos hexagonais e com hibridações  $sp^2$ . As nanofitas são consideradas um alótropo unidimensional devido à largura de alguns nanômetros que apresentam (Figura 1.13) <sup>38</sup>. As propriedades são similares as do grafeno exceto pela peculiaridade do confinamento em uma dimensão e estrutura atômica das bandas. As bordas podem ser classificadas de tipo: *zigzag* e *armchair*<sup>39,39</sup>. As nanofitas com borda tipo *armchair* podem ser metálicas ou semicondutoras, depende da largura da nanofita, e para as nanofitas semicondutoras o *gap* aumenta a medida que diminui a largura da nanofita. As nanofitas com borda tipo *zigzag* tem um comportamento metálico com uma alta densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, sem importar a largura da nanofita. Na Figura 1.14 A mostramos a estrutura de bandas no nível de Fermi das nanofitas tipo *armchair* com larguras de  $N=4$ ,  $N=5$  e  $N=6$  dímeros e na Figura 1.14 B mostramos a estrutura de bandas no nível de Fermi das nanofitas tipo *zigzag* com larguras de  $N=4$ ,  $N=5$  e  $N=6$  dímeros.

**Figura 1.13.** Nanofitas de carbono. A) Nanofitas com borda *zigzag* com quatro dímeros (4-*zigzag*). B) Nanofitas com borda *armchair* sete dímeros (7-*armchair*).



**Figura 1.14.** Nanofitas de carbono. A) Estrutura de bandas para as naofitas 4-*armchair* (semicondutor com *gap* 1 eV), 5-*armchair* (semi-matlico), 6-*armchair* (semicondutor com *gap* menor que 1 eV). B) Estrutura de bandas para as nanofitas 4-*zigzag*, 5-*zigzag*, 6 *zigzag* com comportamento metálico (Figura reimpressa da referência 40).



### 1.2.5. Características gerais de alguns alótropos de carbono.

As propriedades dos alótropos de carbono dependem do arranjo dos átomos que podem hibridizar-se em orbitais  $sp^2$  e  $sp^3$ . Estes determinam as propriedades físico-químicas tais como condutividade eletrônica, flexibilidade, dureza, condutividade térmica, transparência ótica, opacidade, resistência mecânica e área superficial alta<sup>40</sup>. A Tabela 1 mostra a comparação das propriedades de diferentes nanoestruturas de carbono.



Tabela 1. Propriedades de alguns alótropos de carbono<sup>40; 41</sup>

| Alótropo de carbono                                       | Grafite               | Diamante               | Fulereo cristal FCC               | CNTs                              | Grafeno                  | Nanofitas                |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Hibridação                                                | sp <sup>2</sup>       | sp <sup>3</sup>        | sp <sup>3</sup> e sp <sup>2</sup> | sp <sup>3</sup> e sp <sup>2</sup> | sp <sup>2</sup>          | sp <sup>2</sup>          |
| Tipo de cristal                                           | Hexagonal             | Octaedro               | Tetragonal                        | Icosaedro                         | Hexagonal                | Hexagonal                |
| Dimensões                                                 | 3D                    | 3D                     | 0D                                | 1D                                | 2D                       | 1D <sup>4</sup>          |
| Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )        | 10-20                 | 20-160                 | 80-90                             | 1300                              | 1500                     | 52 <sup>42</sup>         |
| Densidade (g cm <sup>-3</sup> )                           | 2,0-2,23              | 3,5-3,53               | 1,72                              | >1                                | >1                       | >1                       |
| Propriedade Ótica                                         | Uniaxial              | Isotrópico             | Não linear                        | Depende do CNTs                   | 97,7%Transmitância       | ----                     |
| Condutividade Térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 1500-2000             | 900-2320               | 0,4                               | 3500                              | 4840-5300                | 3000-5000 <sup>43</sup>  |
| Dureza                                                    | Alta                  | Ultra-alta             | Alta                              | Alta                              | Alta                     | Alta                     |
| Tenacidade                                                | Flexível não elástico | -----                  | Elástico                          | Flexível-Elástico                 | Flexível-Elástico        | Flexível-Elástico        |
| Condutividade Elétrica                                    | Condutor Anisotrópico | Isolante-Semi-condutor | Semi condutor                     | Metálico-Semi-condutor            | Semi-metal <sup>44</sup> | Semi-condutor – Metálico |

Os arranjo atômicos dos alótropos definem as propriedades e portanto os processos de síntese são importantes para obtenção das estruturas. É fundamental o controle morfológico e estrutural para obter nanoestruturas com a propriedade específicas. Na próxima seção, descrevemos brevemente os processos de obtenção do grafeno e das nanofitas, os quais são considerados como a base dos alótropos de carbono do tipo sp<sup>2</sup>.

### 1.3. Método de síntese de grafeno.

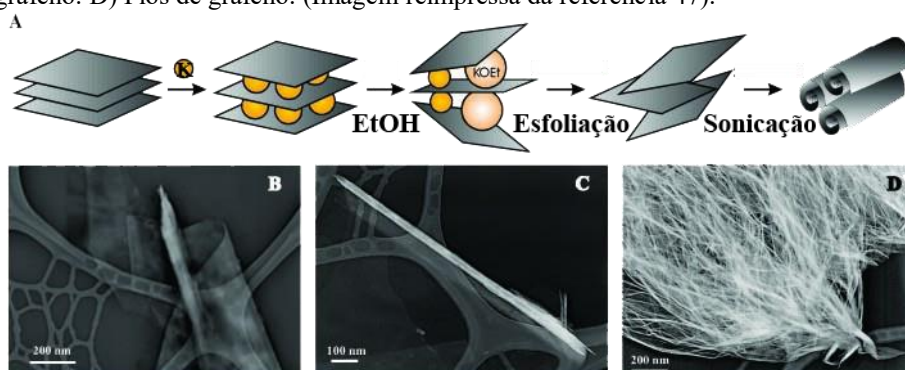
As primeiras ideias de obtenção de síntese de grafeno foram iniciadas em 1958 por Hummers e Offeman<sup>45</sup> através da exfoliação do grafite, embora não tenham obtido somente folha de grafite de carbono como é conhecido atualmente como grafeno. No entanto, em 2004<sup>22</sup>, foi obtido o grafeno usando exfoliação mecânica, mostrando que era possível ter uma

folha de átomos de carbono com estabilidade termodinâmica. Este método teve muito sucesso em isolar uma camada de grafeno. Atualmente, muitos cientistas procuram otimizar rotas de sintetizar grafeno, visando obter sua em produção em larga escala e que as folhas possuam alta cristalinidade e sejam do tipo monocamada.

### 1.3.1. Exfoliação e clivagem.

O grafite pode ser esfoliado devido ao empilhamento das folhas que estão ligadas por forças de Van der Waals, obtendo-se aglomerados com algumas folhas ou até mesmo uma única folha de grafite. A técnica empregada para exfoliação pode ser mecânica ou química. A primeira tentativa de exfoliação foi realizada em 2003 por Viculis e seus colaboradores<sup>46</sup>, intercalando íons potássio às folhas de grafite, seguido da esfoliação por dispersão em etanol. O esquema da intercalação e as imagens de TEM do grafeno são mostrados na Figura 1.15. Embora não tenham conseguido grafeno em monocamadas o experimento demonstrou a possibilidade de se obter folhas de carbono a partir do grafite. Pouco tempo depois Novoselov e Geim<sup>22</sup> usam a técnica de esfoliação mecânica para obter grafeno de uma monocamada por meio de uma fita adesiva. O método consiste em esfoliar folhas de grafite até obter uma única folha. Esta técnica é simples, mas apresenta como uma desvantagem um baixo rendimento. A Figura 1.16 mostra o esquema do processo.

**Figura 1.15.** Intercalação de metais alcalinos para obtenção de membranas de grafeno através da esfoliação com grafite. A) Esquema do processo. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão. B) Membrana de grafeno. C) Scroll de grafeno. D) Fios de grafeno. (Imagem reimpressa da referência 47).



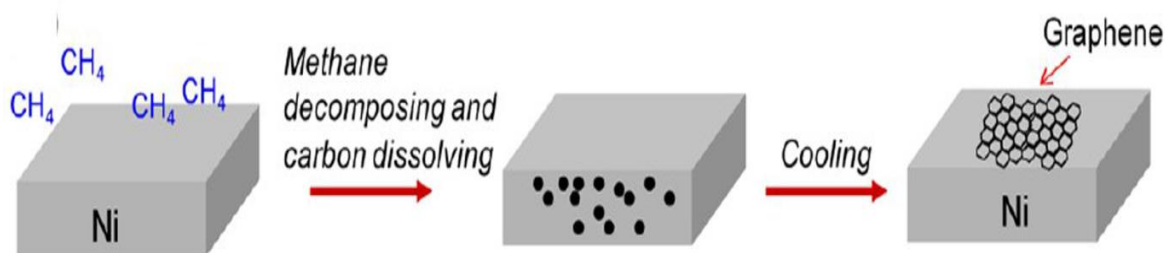
**Figura 1.16.** O processo de obtenção de grafeno por clivagem, consiste em esfoliar as folhas do grafite até obter uma folha ou algumas folhas de grafite depois depositados em substrato de silício. (Figura reimpressa da referência 48).



### 1.3.2. Deposição química de vapor.

A deposição química de vapor (do inglês CVD) é definida como a colocação de um sólido sobre uma superfície aquecida a partir de uma reação química na fase de vapor, onde as espécies de deposição são átomos ou moléculas. A síntese do grafeno através deste método foi realizado em 2008-2009<sup>47</sup> e os primeiros processos consistiam em colocar um gás precursor ( $\text{CH}_4$ ) e um gás de arraste ( $\text{H}_2$ ), em um substrato de níquel (chamado catalizador). O substrato é aquecido a temperaturas da ordem de 1000 °C. Atualmente, diversos gases precursores e de arraste, bem como os substratos de deposição e diferentes temperatura são utilizados visando à produção de monocamadas de grafeno com maior área<sup>48</sup>. A figura 1.17 mostra o esquema da produção de grafeno usando CVD.

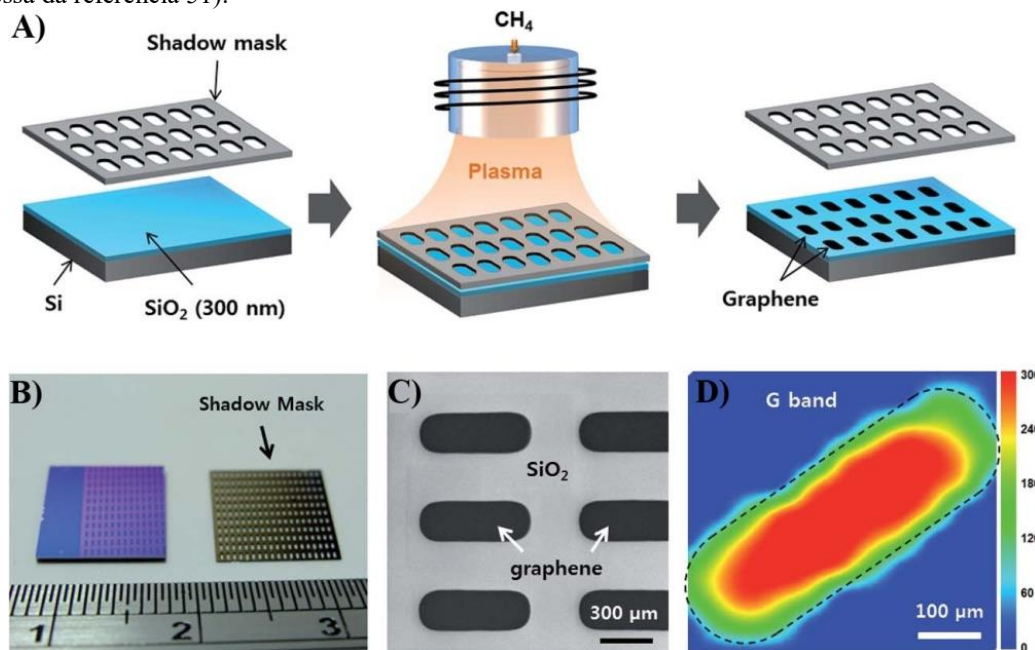
**Figura 1.17.** Esquema do processo de síntese de grafeno sob substrato de níquel. (Figura reimpressa da referência 49).



### 1.3.3. Deposição química de vapor com plasma enriquecido.

A técnica de deposição química de vapor com plasma enriquecido (do inglês PECVD) é uma variante da deposição química de vapor, embora estudos recentes tenham demonstrado que a síntese não precisa de catalizador para o crescimento do grafeno<sup>49</sup>. É uma vantagem comparada com o método de CVD, por que a presença do catalizador dificulta a separação da folha do grafeno com uma forma de monocamada. O esquema do processo PECVD é mostrado na Figura 1.18. O processo consiste em colocar um molde metálico sob um substrato de silício e fazer plasma na presença dos gases hidrogênio e metano em uma temperatura de 900 °C.

**Figura 1.18.** Síntese do grafeno por PECVD. A) Esquema do processo da síntese do grafeno. B) Molde que foi colocado no substrato de silício. C) Padrões obtidos de grafeno. D) Mapa Raman dos padrões. (Figura reimpressa da referência 51).

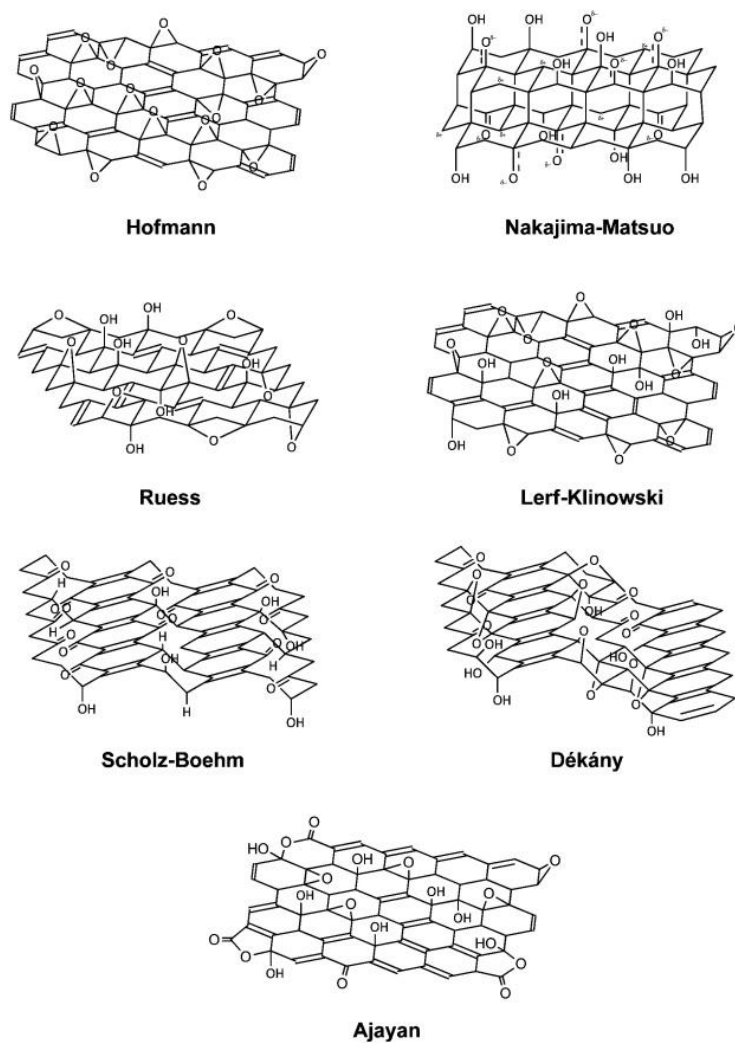


#### 1.3.4. Exfoliação do grafite oxidado.

B. C. Brodie em 1859<sup>50</sup> foi o primeiro a relatar o grafite oxidado e a possibilidade da exfoliação do grafite, usando os de grupos funcionais introduzidos no grafite por oxidação. A presença dos grupos funcionais faz com que a distância interplanar das folhas do grafite sejam afastadas e possam ser removidas para obtenção de menor número de folhas do grafite. Este método consiste na mistura do grafite com ácidos (ácido sulfúrico) e agentes oxidantes (clorato de potássio). Um processo similar ao de Brodie foi desenvolvido por Hummers e Offeman<sup>45</sup> para obtenção do grafite oxidado. A Figura 1.19, mostra os modelos propostos para o grafite oxidado, sendo o modelo de Lerf-Klinowski o mais aceito para descrever a estrutura do grafite oxidado com os grupos funcionais presentes<sup>51</sup>. Uma vez que se tem o grafite oxidado pode-se esfoliar o mesmo por meio da sonicação em solventes polares. O grafite oxidado dispersa com facilidade em solventes polares<sup>52</sup> e o processo de sonicação separa as folhas para obter um número menor de folhas do que o no grafite. O número de folhas varia de acordo com as condições experimentais da oxidação e sonicação<sup>51; 53</sup>. Embora as ligações sp<sup>2</sup> sejam majoritárias algumas destas folhas têm algumas ligações sp<sup>3</sup>, suas as quantidades de ligações sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> variam. A presença dos grupos funcionais provoca a perda de algumas ligações sp<sup>2</sup>, fazendo com que o GO se torne isolante<sup>51</sup>. De essa forma, é importante que o

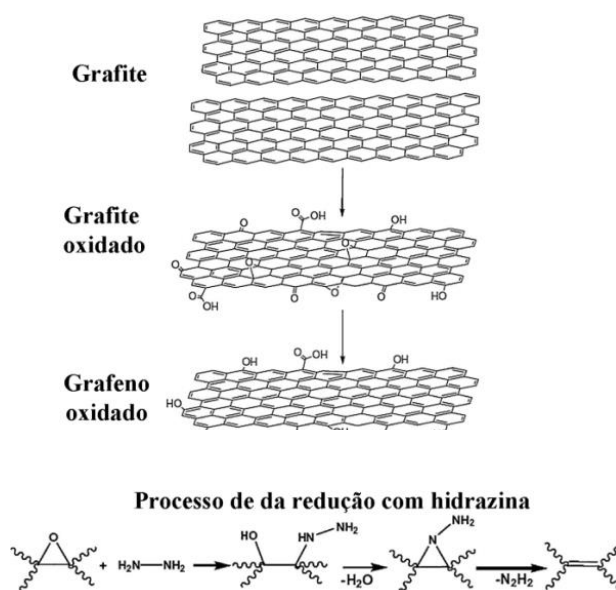
processo de redução dos grupos funcionais seja realizado de forma eficiente para recuperar a condutividade.

**Figura 1.19.** Modelos propostos para o grafite oxidado (Figura reimpressa da referência 53).



Existem vários métodos de redução do GO<sup>54</sup>, sendo os mais comuns aqueles que usam redutores químicos, tais como: hidrazina<sup>55</sup>, borohidreto de sódio e bromo<sup>56</sup>, ácido cítrico<sup>57</sup>, gás de hidrogênio<sup>58</sup>, compostos orgânicos<sup>59; 60</sup>. Atualmente se tem desenvolvido métodos de redução “verde” tais como: térmico<sup>61</sup>, laser pulsado<sup>62</sup> e uso de compostos orgânicos<sup>60</sup>. A figura 1.20, mostra o processo da obtenção do grafeno oxidado e o esquema do processo de redução usando hidrazina.

**Figura 1.20.** Esquema do processo de obtenção do grafeno oxidado a partir do grafite e o processo de redução com hidrazina para eliminar os grupos funcionais. (Figura reimpressa da referência 41).



A tabela 2 mostra as vantagens e desvantagens de alguns processos de síntese do grafeno. Cada processo pode impactar algumas das propriedades físicas do grafeno e por isso é importante o estudo detalhado das síntese para poder desenvolver melhores aplicações com propriedades específicas.

**Tabela 2.** Vantagens e desvantagens dos processos mais utilizados na síntese do grafeno

| Método                             | Vantagens                                                                                                                                                                                                                                            | Desvantagens                                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Exfoliação e clivagem              | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Baixo custo</li> <li>*Fácil</li> <li>*Não precisa de equipamento especial</li> </ul>                                                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Camadas desiguais</li> <li>*Trabalho muito intenso</li> <li>*Pouco material</li> <li>*Não adequado para produção em larga escala.</li> </ul>                                                  |
| Crescimento epitaxial (CVD, PECVD) | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Produção em grandes áreas</li> <li>*Camadas únicas ou poucas camadas</li> <li>*Condutividade alta</li> </ul>                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Dificuldade no controle da morfologia</li> <li>*Processo em altas temperaturas</li> <li>*Precisa de equipamento especial</li> <li>*Alto custo</li> <li>*CVD precisa de catalizador</li> </ul> |
| Grafeno oxidado                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Simplex aumento da escala</li> <li>*Grandes quantidades</li> <li>*Processo rápido</li> <li>*Fácil</li> <li>*Possibilidade de ancoragem de partículas metálicas (sem ter que funcionalizar a rede)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Frac estabilidade da dispersão coloidal</li> <li>*A redução é parcial</li> <li>*Perda de condutividade elétrica</li> <li>*Rede cristalina com elevado desordem</li> </ul>                     |

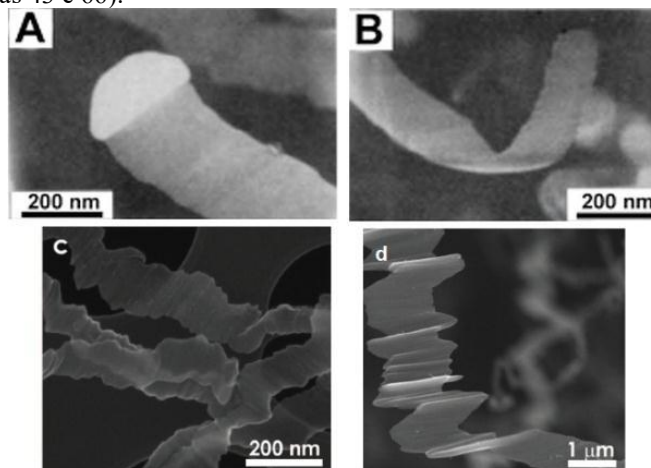
#### 1.4. Síntese de nanofitas de carbono.

Além do grafeno outra nanoestrutura que tem chamado a atenção dos pesquisadores recentemente são as nanofitas de carbono. A diferença do grafeno e das nanofitas de carbono é que estas têm larguras finitas e os processos de síntese são mais controlados permitindo obter, tamanhos específicos e grandes quantidades de nanofitas. Os métodos de síntese mais conhecidos são por meio da abertura dos CNTs. Um dos primeiros relatos desta técnica foi desenvolvido pelo o grupo de Maurício Terrones em 2009<sup>63</sup>. As folhas dos CNTs são consideradas folhas de grafeno, assim abertura destes nos permite obter fitas de grafeno com larguras definidas. A seguir, descreveremos os processos de síntese mais usados para obtenção de nanofitas carbono.

##### 1.4.1. Deposição química de vapor.

A síntese de nanofitas de carbono foi relatada por primeira vez em 1990 por Murayama e Maeda<sup>64</sup> através do processo de CVD usando a dismutação do monóxido de carbono ( $2\text{CO} + \text{CO}_2$ ). Foram utilizadas nanopartículas catalizadoras de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e um gás de arraste  $\text{CO}/\text{H}_2$  à temperatura de 400 – 700 °C, seguido por um tratamento térmico a 2800 °C, obtendo-se nanofitas de 10 µm de comprimento, 0,1-0,7 µm de largura e de 10 a 200 nm de espessura. Estas nanofitas apresentavam nas pontas as nanopartículas catalizadoras de ferro como mostra a Figura 1.21 A e B.

**Figura 1.21.** Nanofitas de carbono sintetizadas pelo método de CVD. A) O processo de Murayama e Maeda mostra que algumas nanofitas têm nas pontas as partículas catalisadoras. B) O processo de Campos-Delgado e colaboradores mostra que as nanofitas sintetizadas por esta técnica tem morfologia tipo acordeão. (Figuras reimpressas das referências 43 e 66).

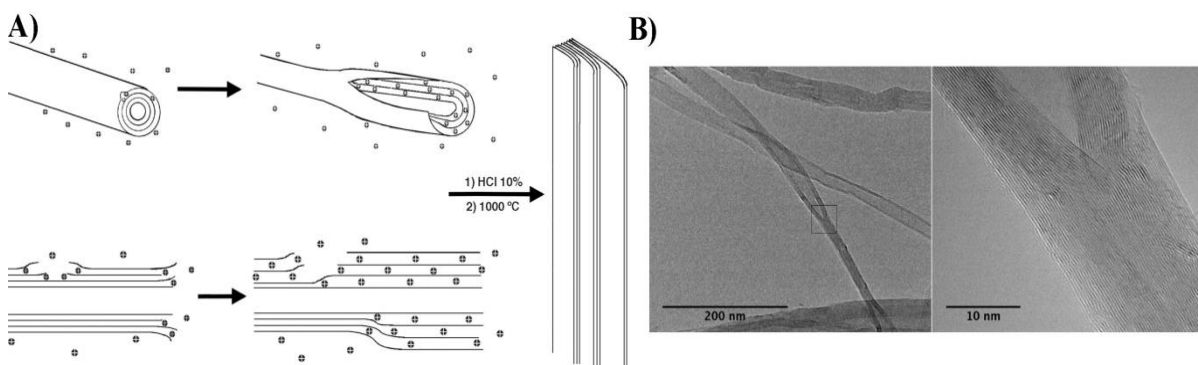


Em 2008 Campos-Delgado e colaboradores<sup>42</sup> reportam a obtenção de nanofitas de carbono usando o método de CVD por spray pirólise. O processo consistiu em colocar uma mistura etanol/tiofeno/ferroceno a uma temperatura de 950 °C em atmosfera de argônio, durante 30 min. Obtendo fitas de alguns micrômetros de comprimento, 20-300 nm de largura e espessura maiores a 15 nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (do inglês SEM) das nanofitas obtidas são mostradas na Figura 1.21 C e D.

#### 1.4.2. Esfoliação e intercalação.

A intercalação de metais alcalinos e outras espécies químicas no grafite são conhecidas desde o século XIX<sup>65</sup> para esfoliação deste. Assim, este processo tem sido usado como base para intercalação de lítio nos MWCNTs<sup>66</sup>. Posteriormente a mistura de lítio com amônia seguido de uma lavagem com ácido clorídrico e tratamento térmico a 1000 °C induz a abertura dos MWCNTs como foi reportado por Cano-Marquez e colaboradores.<sup>63</sup> O esquema dessa síntese é mostrado na Figura 1.22 A. O resultado mostrou que foi possível obter-se 60% de abertura dos CNTs e devido a este fato o processo continua sendo melhorado, além de que raramente se obtém uma abertura de MWCNTs maior que 2  $\mu\text{m}$  (Figura 1.22 B). No entanto, este trabalho começa a pesquisa usando a abertura dos MWCNTs, através da intercalação de compostos químicos para obter nanofitas.

**Figura 1.22.** Nanofitas de carbono obtidas pelo método de esfoliação e intercalação. A) Esquema do processo da abertura dos MWCNTs. B) Imagem de TEM das nanofitas obtidas no processo da abertura dos MWCNTs. (Figura reimpressa da referência 65).

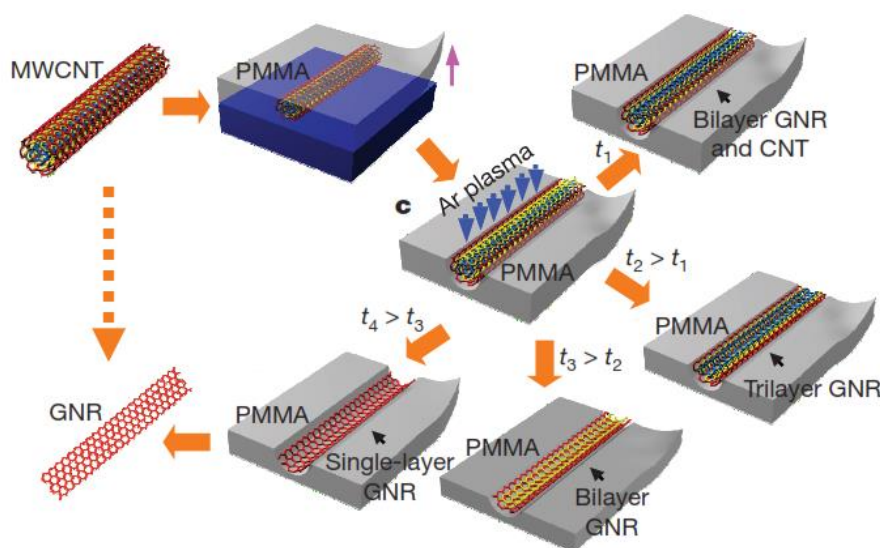




### 1.4.3. Físico – Químico.

A técnica físico-química foi desenvolvida visando ter um método controlado da abertura dos CNTs através da retirada relativa de camadas dos MWCNT. O processo consistiu em primeiro dispersar os CNTs, para depois incorporar neles o polimetil-metacrilato (PMMA), obtendo-se assim um molde com o polímero e nanotubos. Esse molde é exposto a um plasma de argônio, durante várias vezes, até a obtenção de poucas folhas ou mesmo de uma única folha de carbono. Em seguida se enxagua o material com acetona para a retirada do PPMA e finalmente, é realizado um tratamento térmico a 300° durante 3 min para remover resíduos de polímero<sup>67</sup>. Como resultado obtêm-se 20% de folhas únicas ou poucas folhas com largura de 10-20 nm, o esquema desse processo físico-químico é mostrado na Figura 1.23.

**Figura 1.23.** Esquema do processo da abertura dos MWCNTs pelo método físico químico. (Figura reimpressa da referência 69).

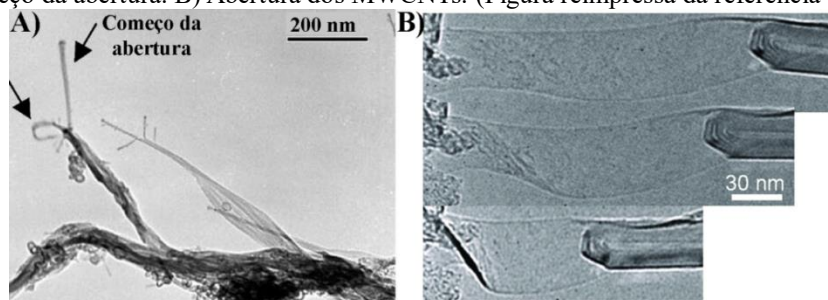


### 1.4.4. Elétrico.

O processo foi descoberto de forma acidental em 2005 por Lunhui Guan e colaboradores<sup>68</sup>, usando um feixe de elétrons do TEM sob SWCNTs. O processo consistiu na purificação dos SWCNTs num meio ácido com 2,6 M de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) por 12 h, seguido de um processo de secagem a vácuo. Estes SWCNTs foram analisados no TEM com a voltagem de 120 kV a temperatura ambiente e assim foi observado que os SWCNTs eram esfoliados pelo feixe de elétrons sendo que o processo ocorre principalmente nas pontas dos SWCNTs (Figura 1.24 A). Posteriormente, em 2010 Kwanpyo Kim e colaboradores<sup>69</sup>

reportaram um processo similar usando MWCNTs com feixe de elétrons do TEM a uma voltagem de 100 kV a temperatura ambiente. A Figura 1.24 B mostra as imagens das nanofitas obtidas com as aberturas dos MWCNTs.

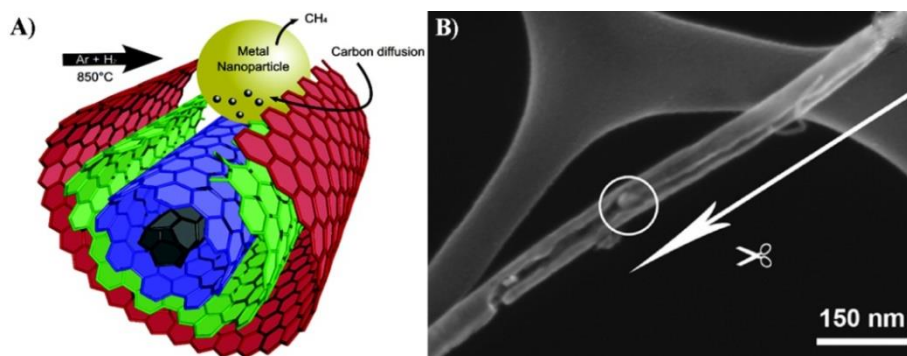
**Figura 1.24.** Imagens de TEM das nanofitas obtidas através do processo elétrico. A) Abertura dos SWCNTs as setas mostram o começo da abertura. B) Abertura dos MWCNTs. (Figura reimpressa da referência 70).



#### 1.4.5. Catalítico.

O método catalítico é relativamente simples embora que a quantidade de nanofitas que se obtêm seja baixa (5% de esfoliação). O processo consiste em depositar partículas metálicas (cobalto ou níquel) nos MWCNTs, por meio de *sputtering* ou quimicamente, seguido de um tratamento térmico a 850° C sob um fluxo Ar/H<sub>2</sub>. O mecanismo é baseado na quebra das ligações do carbono pelo metal catalisador, de forma que o carbono com o hidrogênio forma CH<sub>4</sub>. As dimensões das nanofitas obtidas são da ordem de 10-40 nm de largura e 100-500 nm de comprimento<sup>70</sup>. O esquema do processo catalítico e a nanofita obtida são mostrados na Figura 1.25.

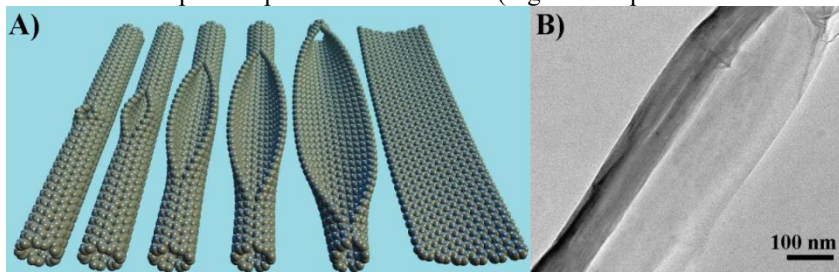
**Figura 1.25.** Processo catalítico para obtenção das nanofitas. A) Esquema da abertura dos MWCNTs. B) Imagem SEM mostrando o caminho da abertura do MWCNTs. (Figura reimpressa da referência 72).



#### 1.4.6. Químico.

O método químico para síntese de nanofitas foi relatado pela primeira vez em 2009 por Tour e colaboradores<sup>71</sup>. A técnica é semelhante ao processo do grafeno oxidado, onde primeiro obtém-se a oxidação das nanofitas, mediante a mistura dos MWCNTs com ácido sulfúrico e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e em seguida deixa-se repousar a mistura durante uma hora à temperatura ambiente. Obtendo a abertura dos nanotubos para formar nanofitas isolantes, altamente solúveis no solvente polar. A abertura dos MWCNTs parece ocorrer ao longo de uma linha ou na forma de espiral, devido tanto ao lugar de início do ataque dos agentes oxidantes quanto à forma quiral dos CNTs. O esquema da abertura é mostrado na Figura 1.26 A. O comprimento das nanofitas foram de 2  $\mu\text{m}$  e largura 40 -100 nm (Figura 1.26 B). As concentrações de  $\text{KMnO}_4$  é importante pois quanto maior a concentração maior a abertura dos CNTs. Porém, a oxidação também provoca perda da condutividade elétrica e então é preciso fazer uma redução. Os reagentes usados para a redução são hidrazina e hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e o processo é similar à redução do grafeno oxidado.

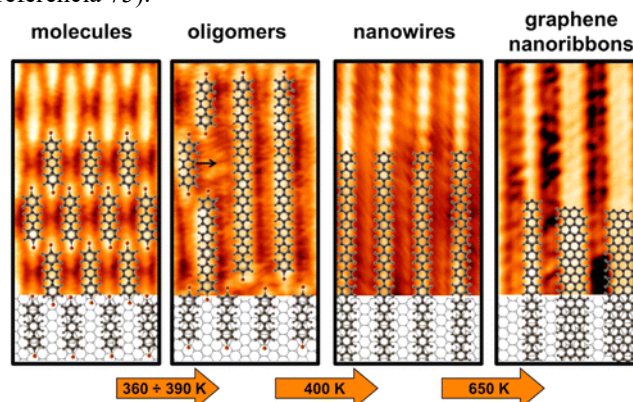
**Figura 1.26.** Processo químico para obtenção das nanofitas de carbono. A) Esquema do processo de abertura dos MWCNTs. B) Nanofita obtida depois do processo da abertura. (Figura reimpressa da referência 73).



#### 1.4.7. Automontagem.

O processo de automontagem foi reportado pela primeira vez em 2008<sup>72</sup> e consiste em polimerizar blocos de monômeros de ácido fenilborônico numa reação de Suzuki-Miyaura, obtendo nanofitas de 12 nm. Posteriormente em 2015<sup>73</sup> o método foi aprimorado e os tamanhos das nanofitas são controlados. A Figura 1.27, mostra o processo de obtenção das nanofitas em função da temperatura.

**Figura 1.27.** Nanofitas de carbono. Transformação de monômeros de moléculas orgânicas a nanofitas de carbono. (Reimpresso da referência 75).



A tabela 3 mostra as vantagens e desvantagens dos processos de síntese das nanofitas de carbono. Cada processo de síntese pode mudar o tamanho, forma e morfologia das nanofitas e isto faz com que as propriedades físico-químicas mudem. Assim o estudo dos processos nos leva a melhorar as propriedades das nanofitas para poder desenvolver aplicações.

**Tabela 3.** Vantagens e desvantagens dos processos mais utilizados na síntese das nanofitas.

| Método                       | Vantagens                                                                                                                                                       | Desvantagens                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Crescimento epitaxial<br>CVD | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Tamanho controlado</li> <li>*Boa cristalinidade</li> <li>*Processo simples</li> <li>*Condutividade alta</li> </ul>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Pouco material</li> <li>*Pouco controle nas bordas</li> <li>*Uso de temperaturas elevadas</li> <li>*Várias folhas e espessuras grossas</li> </ul>                                                                                            |
| Esfoliação e intercalação    | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Tamanho controlado (Limitado)</li> <li>*Poucas folhas</li> <li>*Boa cristalinidade</li> </ul>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Dificuldade no controle da morfologia e abertura dos nanotubos.</li> <li>*Pouco material</li> <li>*Abertura parcial dos MWCNTs (Mistura de CNTs e nanofitas)</li> <li>*Uso de elevada temperatura</li> <li>*Procedimento complexo</li> </ul> |
| Físico - Químico             | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Camada única ou poucas</li> <li>*Fácil processo</li> <li>*Controle morfológico</li> <li>*Alta cristalinidade</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Pouco material</li> <li>*Várias etapas do processo</li> <li>*Não adequado para produção a larga escala</li> </ul>                                                                                                                            |
| Catalítico                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Processo fácil</li> <li>*Boa cristalinidade</li> </ul>                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Dificuldade no controle da morfologia e abertura dos nanotubos</li> <li>*Pouco material</li> <li>*Abertura parcial dos MWCNTs</li> </ul>                                                                                                     |

|              |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Elétrico     | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Processo fácil</li> <li>*Processo rápido</li> <li>*Alta cristalinidade</li> <li>*Controle morfológico</li> </ul>                                                                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Pouco material</li> <li>*Abertura parcial dos MWCNTs</li> </ul>                                                                                                  |
| Químico      | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Produção massiva</li> <li>*Processo fácil</li> <li>*Tamanho controlado (Limitado)</li> <li>*Poucas folhas</li> <li>*Abertura total dos MWCNTs</li> <li>*Boa condutividade</li> <li>*Baixo custo</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Diminuição dos domínios <math>sp^2</math></li> <li>*Dificuldade no controle da morfologia</li> <li>*Requer processo de redução para boa condutividade</li> </ul> |
| Automontagem | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Produção em massa</li> <li>*Processo fácil</li> <li>*Tamanho controlado</li> <li>*Única folha</li> <li>*Morfologia e tamanho controlado</li> <li>*Baixo custo</li> </ul>                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Tipo de bordas armchair</li> <li>*Baixa condutividade</li> <li>*Dependência do monômero para controle da morfologia</li> </ul>                                   |

## **Justificativa**

O desenvolvimento de novos materiais para fabricação dos dispositivos e a melhoria das aplicações são um desafio para a nanotecnologia, sendo aparentemente, as nanoestruturas de baixa dimensionalidade a solução para desenvolver uma série de novas aplicações. Assim as nanoestruturas de carbono são ideais para fabricação de novos dispositivos, devido ao fato de que o carbono é um elemento de baixo custo, abundante na terra e é um material biodegradável e apresenta diversas formas alotrópicas que permitem ter propriedades distintas. Estes materiais podem ser isolantes, condutores, leves, flexíveis, rígidos, elevada área superficial, bons condutores térmicos, transparentes e ou opacos, entre outras. Cada uma destas propriedades vai depender da morfologia, tamanho e nanoestrutura de carbono sintetizada. Assim neste trabalho sintetizamos duas nanoestruturas: grafeno reduzido e nanofitas de carbono. Deste modo o entendimento e a procura de novos caminhos para melhorar os processos de síntese, através de métodos de produção em massa, simples e de baixo custo nos fornece a possibilidade de desenvolver aplicações em grande escala. Decoramos grafeno e as nanofitas com nanopartículas magnéticas para acrescentar as propriedades não presentes nestas nanoestruturas. As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas através de microscopias eletrônicas de varredura, microscopias eletrônicas de transmissão difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), além de medidas de propriedades eletroquímicas e magnéticas. Os materiais sintetizados foram testados em possíveis aplicações como capacitores, sensores, e adsorção de corantes.

## Objetivos

Os objetivos são a síntese de nanoestruturas de carbono (grafeno oxidado e nanofitas), síntese de compósitos de grafeno e nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas, caracterização das amostras sintetizadas e comparação destas e o estudo das possíveis aplicações dos materiais sintetizados.

- \*Síntese massiva do grafeno através do método de Hummers.
- \*Modificação da síntese do grafeno para diminuir os gases tóxicos.
- \*Obtenção de GO e RGO em suspensão para sua caracterização.
- \*Obtenção de poucas folhas do GO e RGO.
- \*Análises estrutural e morfológico do GO e RGO através das técnicas de caracterização.
- \*Estudo comparativo das amostras GO e RGO.
- \*Comparação da área superficial do RGO, MWCNTs e grafite
- \*Síntese massiva das nanofitas de carbono através do método de Tour, mas usando o mesmo processo de Hummers.
- \*Obtenção de nanofitas de carbono compridas.
- \*Caracterização das nanofitas e comparação com o grafeno.
- \*Caracterização eletroquímica do RGO, Nanofitas.
- \*Modificação das nanoestruturas com nanopartículas magnéticas.
- \*Controle das nanopartículas na superfície das nanofitas.
- \*Determinar as propriedades magnéticas dos compósitos e suas comparações.
- \*Determinar as propriedades eletroquímicas através de voltametria cíclica.
- \*Desenvolvimento de possíveis aplicações em biosensores, capacitores, remoção de contaminantes da água como corantes.

---

---

## 2. Método Experimental

Neste capítulo relatamos os métodos experimentais que foram usados para síntese e obtenção de grafeno e nanofitas de carbono. Na obtenção de grafeno, usamos o processo da exfoliação química das monocamadas de grafite por meio da intercalação de precursores óxidos, seguido do processo de redução, para recuperação da estrutura do grafeno, usando os processos químico e térmico. No caso das nanofitas foi usado o método da exfoliação de nanotubos de múltiplas camadas, onde as ligações carbono-carbono são quebradas por meio de óxidos introduzidos na rede dos nanotubos. As nanoestruturas foram decoradas com nanopartículas magnéticas foi usado processos químicos. Finalmente, neste capítulo são apresentadas diversas técnicas de caracterização, além das técnicas eletroquímicas e magnéticas utilizadas para o estudo de algumas propriedades das amostras sintetizadas.



## 2.1. Grafeno.

Os relatos sobre a síntese de grafeno remontam ao ano de 1975 com a esfoliação de grafite, embora que Hummers<sup>45</sup> já tenha relatado anteriormente a esfoliação de grafite em 1958, mediante métodos químicos de oxidação. O grafite pode ser esfoliado, uma vez que o empilhamento das folhas é mantido por forças de Van der Waals, e as ligações podem ser facilmente quebradas, obtendo poucas folhas de carbono. Desde então há uma intensa atividade científica no sentido de melhorar as rotas de síntese do grafeno visando à obtenção de melhores resultados. Na atualidade a exfoliação química e CVD são as técnicas mais utilizadas para a síntese do grafeno. No que se segue faz-se uma descrição do método usado neste trabalho para obtenção do grafeno oxidado e grafeno reduzido. Os reagentes usados e suas purezas são mostradas na tabela 2.1 do Anexo 1.

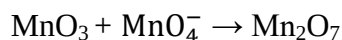
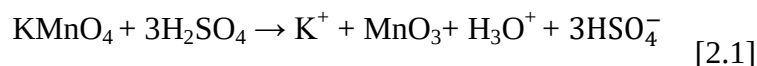
### 2.1.1. Síntese de grafeno oxidado pelo método de Hummers.

A síntese do grafeno oxidado foi feita por meio da exfoliação química do grafite oxidado, baseada no método de Hummers<sup>45</sup> com a modificação de manter o processo sempre no gelo ou nitrogênio para não gerar grandes quantidades de gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ClO}_2$ , tendo como resultado uma melhora do método. O processo consta da introdução dos oxigênios no grafite formando diversos grupos funcionais e pontes de hidrogênio no plano basal como também na borda<sup>53</sup>. Assim, é possível aumentar a distância interplanar do grafite, o que facilita a exfoliação das folhas do grafite oxidado para obtenção do grafeno oxidado. Neste trabalho usamos grafite com 99,99% de pureza. O grafite foi colocado em ácido sulfúrico e nitrato de sódio, a mistura foi mantida sob agitação magnética durante 24 h, depois foi acrescentado permanganato de potássio, este processo foi repetido três vezes. Posteriormente, acrescenta-se água deionizada e peróxido de hidrogênio, toda mistura é mantida sob agitação durante um dia, e outro dia em repouso para ficar com o sedimento, o processo é feito abaixo temperaturas (perto de 0 °C), isto faz com não seja liberado uma grande quantidade de gases. O esquema do processo é mostrado na Figura 2.1.

**Figura 2.1.** Esquema da preparação do Grafeno oxidado.



Para obtenção do grafite oxidado utilizou-se o heptaóxido de manganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), derivado do permanganato de potássio com a mistura de um ácido forte, como ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>74</sup>. A reação se processa seguindo a Equação 2.1.



De acordo a Trömel e Russ<sup>53</sup> o  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  pode oxidar facilmente compostos alifáticos saturados de ligações duplas. Como consequência tem-se a modificação do grafite não só no incremento das folhas, como também na estrutura do plano basal. Por conseguinte, o GO tem uma superfície irregular e com defeitos, o que faz com que perca a condutividade e se torne isolante<sup>75</sup>. Para recuperar a condutividade e melhorar a estrutura do GO é preciso reduzir os grupos funcionais que existem na superfície<sup>76</sup>. Atualmente tem-se diversos métodos para se realizar a redução no GO<sup>77</sup>. Nós abordamos dois, a redução química e a redução térmica, estes métodos são descritos a seguir.

### 2.1.2. Redução química.

O processo de redução do GO é essencial para a obtenção das propriedades similares ao grafeno original (pristine em Inglês). Devido que a condutividade está relacionada com a

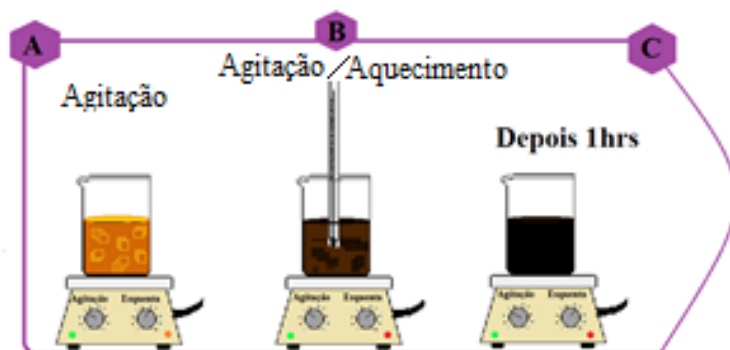
estrutura e morfologia das folhas de grafeno<sup>78</sup>. O GO exibe uma modificação em sua estrutura devido à introdução dos grupos funcionais nas folhas do carbono<sup>79</sup>. Para que os grupos funcionais sejam modificados em outros radicais necessita-se de agentes redutores fortes<sup>51</sup>. Neste trabalho usamos o método de redução química utilizando como os redutores a hidrazina, o hidreto de sódio e boro, e o ácido tânico (redutor natural), e o método térmico.

#### 2.1.2.1. Hidrazina – Hidreto de sódio e boro – Ácido tânico.

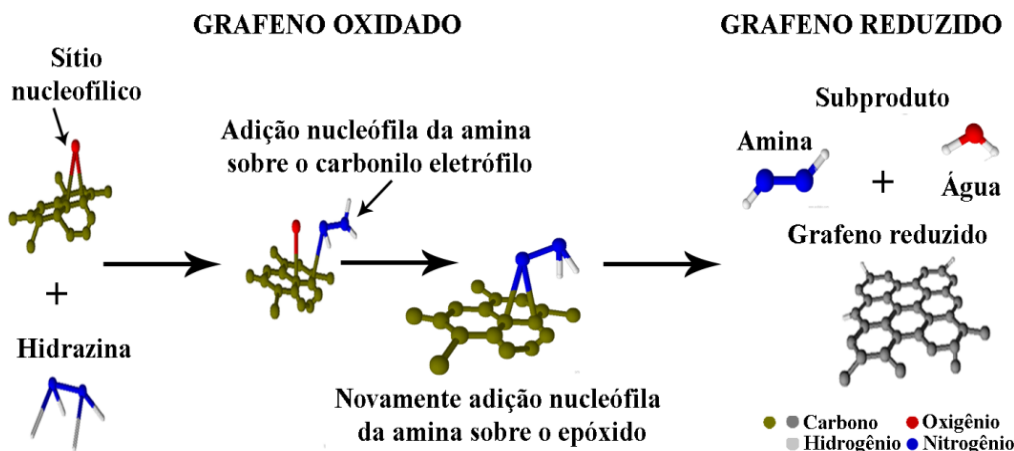
Usamos uma dispersão coloidal do GO (1 mg mL<sup>-1</sup>), aquecemos a 90 °C, mantendo a solução sob agitação vigorosa. Depois de chegar a temperatura colocamos hidrazina ao 2%, no caso da redução com hidreto de sódio e boro foi utilizado 10 mM e para a redução com ácido tânico foi usado a mesma concentração do hidreto de sódio e boro. O esquema do processo é mostrado na Figura 2.2.

Na redução com hidrazina, o processo ocorre pela desprotonação da substituição oxigênios nos sítios nucleofílicos formados pelos grupos funcionais da oxidação. A hidrazina é formada por grupos aminos os quais tem um par de íons livres que vão atacar os grupos epóxidos ou carbóxilas (sítios nucleofílicos) no grafeno oxidado<sup>79; 80</sup>. A redução é fácil já que a substituição de oxigênios pode ser em meio aquoso<sup>81</sup> e a temperatura ambiente ou abaixo de 100 °C<sup>80; 82</sup>, observe-se na Figura 2.3 o esquema do processo da redução com hidrazina.

**Figura 2.2.** Esquema do processo de redução do grafeno oxidado em suspensão coloidal. (A) Agitação do grafeno oxidado. (B) Aquecimento do grafeno oxidado a 90 °C e introdução do agente redutor. (C) Grafeno oxidado reduzido.

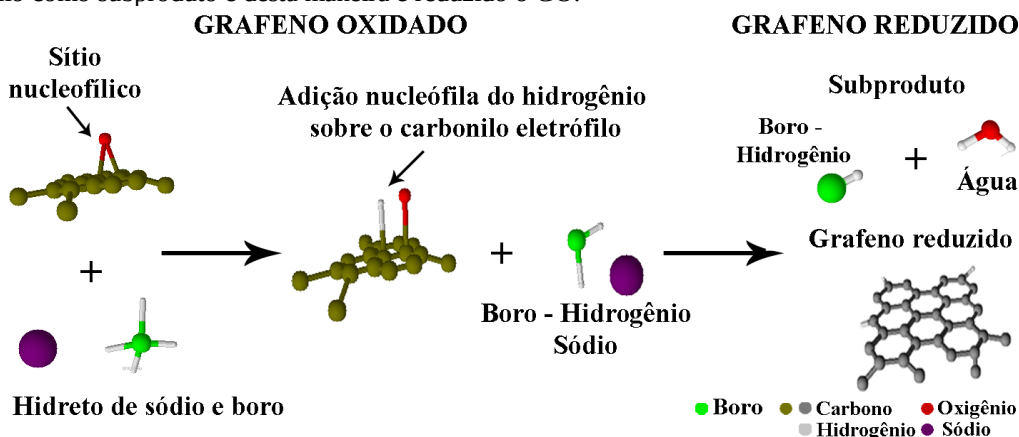


**Figura 2.3.** Processo de redução com hidrazina. A hidrazina transfere grupos amina aos sítios epóxidos, reduzindo ao GO.



O processo de redução com hidreto de sódio e boro é conhecido como bom redutor químico. Este tem um depósito de sal contendo um ânion tetraédrico  $\text{BH}_4$  que solubiliza rapidamente em dispersão de água e álcoois<sup>83</sup>. Na presença de grupos funcionais o ânion boro-hidreto ( $\text{BH}_4$ ) transfere um hidreto para um oxianion resultando  $\text{BH}_3$ , sucessivamente acontece esta transferência até se obter  $\text{B-H}$ <sup>56; 84</sup>. A Figura 2.4 mostra o esquema do processo da redução com hidreto de sódio e boro.

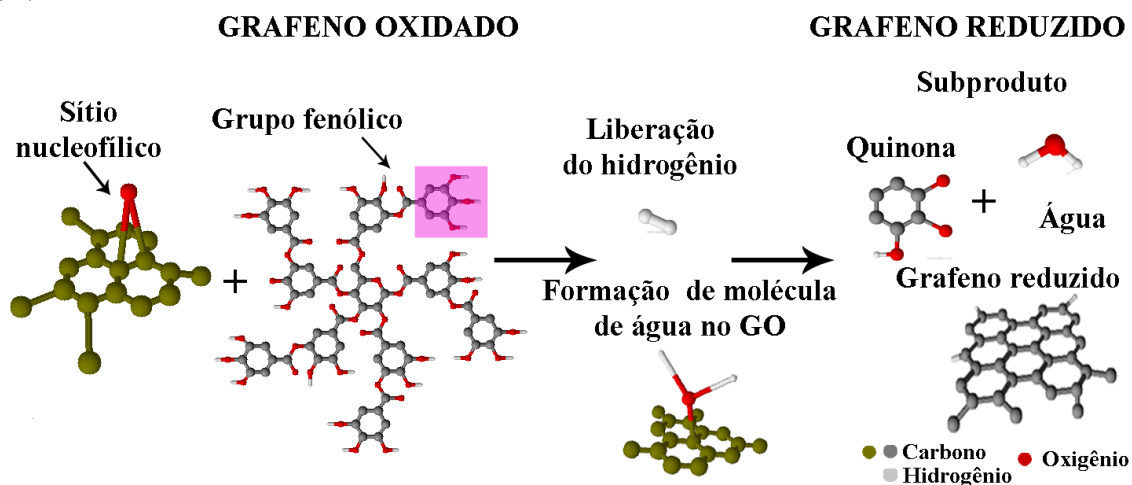
**Figura 2.4.** Processo de redução com hidreto de sódio e boro. Os hidrogênios presentes no hidreto de sódio e boro podem ser transferidos com facilidade aos oxigênios liberando água. Apresentando um boro e um hidrogênio como subproduto e desta maneira é reduzido o GO.



O ácido tânico é conhecido como redutor de metais, é composto por glucose, ácidos fenólicos e pode ser extraído das árvores. O processo de redução acontece devido a grande quantidade de grupos fenólicos presentes na sua estrutura. Os grupos fenólicos formam

quinonas e liberam hidrogênio reduzindo óxidos<sup>59; 85</sup>. A Figura 2.5 mostra o esquema do possível processo da redução do grafeno oxidado com ácido tânico.

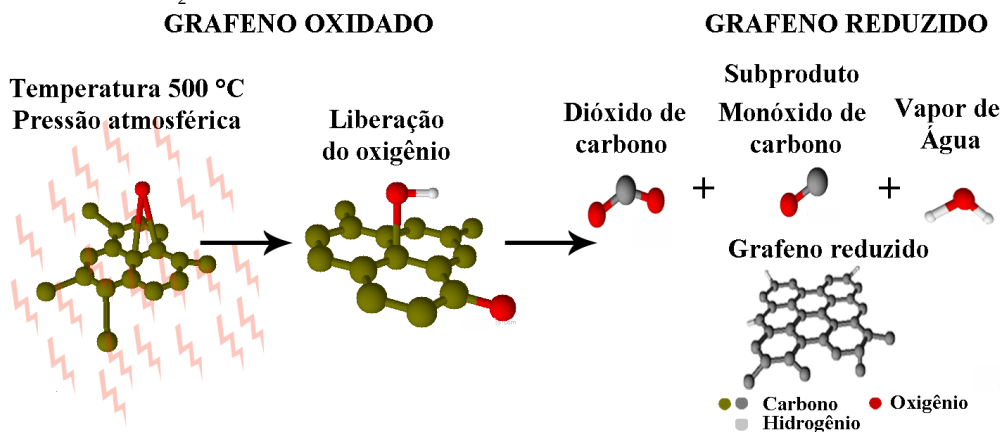
**Figura 2.5.** O processo de redução com ácido tânico. Os grupos fenólicos do ácido tânico formam quinonas liberando hidrogênio. Os hidrogênios liberados são ligados ao epóxido do GO, formando moléculas de água e GOR.



### 2.1.3. Redução térmica.

A redução térmica consiste no aquecimento do GO para remover os grupos funcionais, formando dióxido de carbono e óxido de carbono. A redução térmica pode ser obtida em temperaturas entre 200 °C e 1000 °C<sup>86</sup>, em vácuo, ou em presença de gases tais como argônio ou hidrogênio/ argônio<sup>87,88</sup>, o esquema do processo é mostrado na Figura 2.6.

**Figura 2.6.** Processo da redução térmica do grafeno. O aquecimento do grafeno oxidado faz que sejam liberados os oxigênios formando CO<sub>2</sub>/CO.



## **2.2. Nanofitas de carbono.**

A síntese de nanofitas foi relatada por primeira vez por Murayama e Maeda<sup>64</sup>, pelo método de CVD. Posteriormente no ano de 2009 foi apresentado o método de abertura de CNTs para obtenção de nanofitas<sup>89</sup>. Sendo baseado no fato que os CNTs são folhas enroladas de grafeno que possuem comprimentos grandes, e assim podem formar nanofitas de grafeno. No mesmo ano, Tour e colaboradores<sup>71</sup>, conseguiram abertura total dos CNTs através da oxidação dos nanotubos, e obtiveram sucesso com a produção massiva de nanofitas. Faz-se a seguir uma descrição do método usado neste trabalho para obtenção de nanofitas de carbono.

### **2.2.1. Síntese de nanofitas de carbono oxidadas.**

Neste trabalho usamos o método de Tour e o método de Hummer com a adaptação do processo que foi realizada no GO, de modo a não produzir gases tóxicos. O método usado consiste em esfoliar os nanotubos de carbono para produzir as fitas. Primeiramente foram sintetizados os nanotubos pela técnica de CVD que é descrita a seguir.

### **2.2.2. Síntese de nanotubos multicamadas pela técnica de deposição química de vapor.**

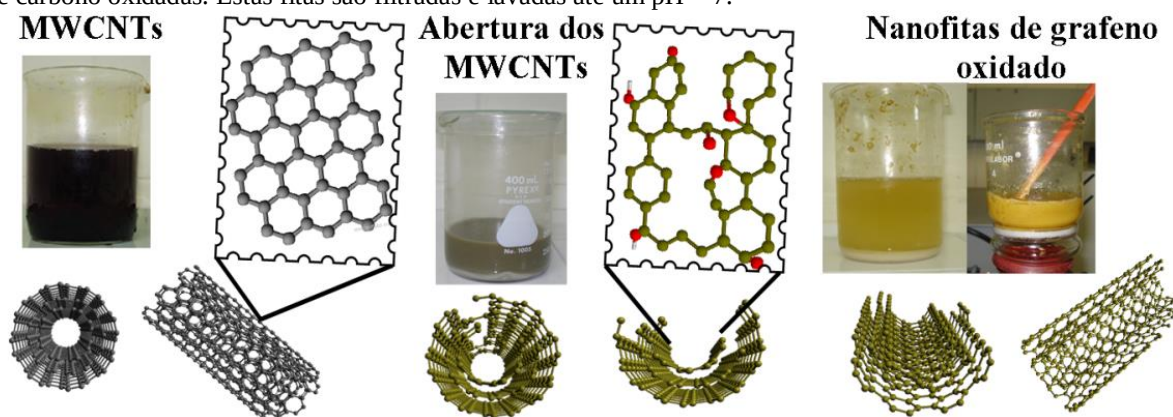
O método de CVD é uma técnica usada para síntese de diversas nanoestruturas de carbono. Esta técnica é conhecida pela probabilidade de produzir grandes quantidades de CNTs. Sua vantagem vem do fato de usar no processo precursores sólidos, líquidos e gases. A síntese de CNTs precisa a demanda de nanopartículas metálicas, como catalisadores. Estas nanopartículas permitem gerar CNTs de parede simples ou de múltiplas paredes. Neste trabalho usamos o organometálico (ferroceno) pelo o fato de ter o elemento metálico catalizador e o precursor de carbono<sup>90</sup>. Preparamos uma dispersão de ferroceno/tolueno (2,5% de ferroceno por peso de tolueno), e usamos o método de spray-pirólise do CVD a temperatura de 850 °C em uma atmosfera de argônio/hidrogênio (95% - 5%) a 2,5 L min<sup>-1</sup>, durante 30 min como relata o grupo de Maurício Terrones<sup>90; 91</sup>, o equipamento usado é mostrado na Figura 2.7.

**Figura 2.7.** Equipamento do spray-pirólise CVD. A dispersão de Tolueno/Ferroceno é colocada no spray e este é conectado a um tubo de quartzo aquecido a 850 °C durante 30 min para formação de MWCNTs.



Posteriormente à obtenção dos MWCNTs realizamos a esfoliação e abertura destes. O método utilizado é uma variante de Hummers e Tour. Usamos MWCNTs, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e agitamos durante 24 h. Finalmente o material é filtrado, sanicado e lavado, obtivendo nanofitas de carbono oxidado. O mecanismo de abertura dos MWCNTs é baseado no método de Tour. Os nanotubos podem ser quebrados devido à formação de heptaxido de dimanganês na parede dos nanotubos, gerando a formação de grupos funcionais. À medida que o processo de oxidação continua a tensão induzida pelos grupos funcionais aumenta e consegue quebrar ligações de carbono-carbono<sup>71; 92</sup>. O esquema do processo de obtenção das nanofitas de carbono oxidado é mostrado na Figura 2.8.

**Figura 2.8.** Esquema do processo de obtenção de nanofitas de carbono oxidado. Os MWCNTs são colocados no ácido sulfúrico, e posteriormente, é acrescentado o agente oxidante ( $\text{KMnO}_4$ ). O processo de oxidação começa na superfície dos nanotubos, gerando uma tensão nas ligações carbono-carbono até quebra-las e obter nanofitas de carbono oxidadas. Estas fitas são filtradas e lavadas até um pH = 7.



### 2.2.3. Síntese de nanofitas reduzidas.

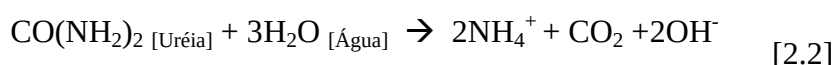
As nanofitas são reduzidas com hidrazina. Usamos a dispersão de nanofitas de carbono oxidado, aquecemos a dispersão das nanofitas a temperatura de 90 °C e mantendo-a sob agitação, depois adicionamos hidrazina. O esquema do processo é similar à redução do grafeno oxidado mostrado na Figura 2.2.

### 2.3. Decoração de nanopartículas magnéticas no grafeno oxidado e nanofitas de carbono.

As nanopartículas de óxidos, metálicas, pontos quânticos (óxido de titânio, zinco, cádmio, selênio, óxidos de ferro, dentre outras) depositados em materiais de baixa dimensionalidade de carbono tem despertado interesse em diversas aplicações, tais como: eletrodos<sup>93</sup>, baterias de lítio<sup>94,95</sup>, sensores de gás<sup>96</sup> e células solares. Essas aplicações são viabilizadas devido à sinergia entre as propriedades físicas e químicas das nanopartículas e das nanoestruturas do carbono<sup>97</sup>. Portanto, neste trabalho decoramos grafeno e nanofitas de carbono com nanopartículas magnéticas. Estudamos as propriedades magnéticas e eletrocatalíticas dos sistemas híbridos nanocarbono/nanopartículas magnéticas no contexto de caracterização das novas propriedades e de aplicações.

#### 2.3.1. Síntese de grafeno decorado com nanopartículas magnéticas $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

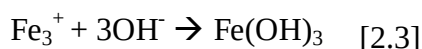
O processo de decoração de nanopartículas magnéticas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi baseado no método proposto Ruoff e colaboradores<sup>98</sup>. Este método consiste na dispersão do GO e com a adição de precursores de ferro. Para isto usamos a dispersão de GO (1 mg mL<sup>-1</sup>) é aquecido a 90 °C e agitado, e depois de atingir a temperatura é acrescentado 5 mM de cloreto de ferro III (FeCl<sub>3</sub>) e 150 mM de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), a agitação é mantida por 1 hora, depois de transcorrido o tempo é acrescentado hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), e mantida em constante agitação por mais 30 min. Finalmente é esfriado a temperatura ambiente, lavado com água deionizada até atingir o pH ~ 7. O esquema do processo é mostrado na Figura 2.9. O processo de formação das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando ureia apresenta as seguintes reações químicas:



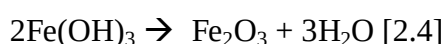
A ureia ao ser misturada com água atua como redutor, perdendo elétrons formando amônia, e água ganha elétrons formando uma hidroxila. A hidroxila atua como redutor



perdendo elétrons oxidando o cloreto de ferro, obtendo o hidróxido de ferro III, (Fe (OH)<sub>3</sub>), como mostra a equação abaixo:

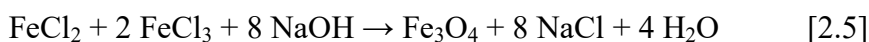


O Fe(OH)<sub>3</sub> é fácil de ancorar na superfície do GO por que o GO tem aos grupos hidroxilas. Posteriormente, o processo de redução com a hidrazina o Fe(OH)<sub>3</sub> formando nanopartículas de hematita na fase alfa α, o processo de decoração do grafeno reduzido com nanopartículas de hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é mostrado a seguir:

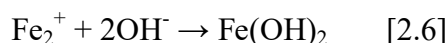


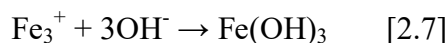
### 2.3.2. Síntese de grafeno decorado com nanopartículas magnéticas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A decoração de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi baseada no método de Zhijun Zhang e colaboradores<sup>99</sup> para a formação controlada de nanopartículas de magnetita. Foi usada a dispersão de GO, aquecida a 90 °C, sob agitação e depois foi acrescentado lentamente o precursor de ferro a 0,5 M cloreto de ferro II (FeCl<sub>2</sub>) e 1 M cloreto de ferro III (FeCl<sub>3</sub>), ambos no mesmo tempo. Em seguida foi acrescentado 5 M de NaOH, mantido sob agitação durante 1 hora. Transcorrido o tempo adiciona-se hidrazina e se deixa novamente sob agitação por mais 1 hora. Finalmente lavamos com HCl a 30% e depois com água deionizada e etanol até obter-se um pH ~ 7. O esquema do processo de decoração com nanopartículas de magnetita pode ser ilustrar na Figura 2.9, a reação química do referido processo é mostrada abaixo:

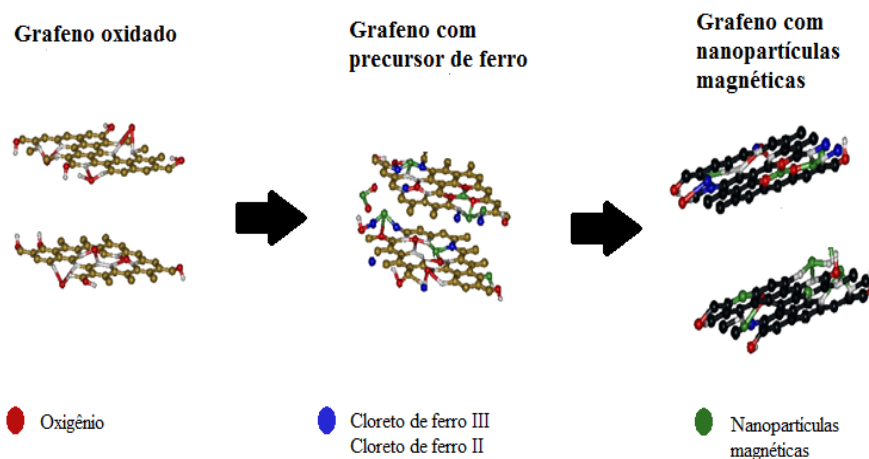


O hidróxido de sódio misturado com água é um redutor perdendo elétrons formando hidroxila e cloreto de sódio. A hidroxila atua como redutor perdendo elétrons e oxidando o cloreto de ferro III e o cloreto de ferro II, obtendo o hidróxido de ferro III e a hidróxido de ferro II, e finalmente quando é acrescentada maior quantidade de hidróxido de sódio e hidrazina, forma-se as nanopartículas magnetita na superfície do grafeno conforme as seguintes equações:





**Figura 2.9.** Esquema da decoração de nanopartículas magnéticas no grafeno. O Grafeno oxidado tem sítios de nucleação que se ligam aos precursores de ferro, para finalmente ter grafeno reduzido decorado com nanopartículas.



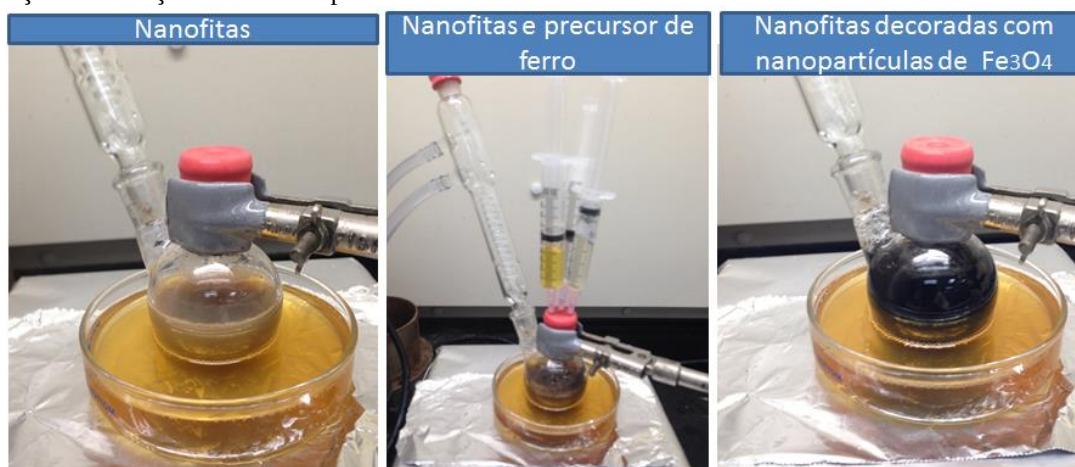
### 2.3.3. Síntese de nanofitas de grafeno decorado com partículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Decoramos as nanofitas com nanopartículas magnéticas usando diferentes concentrações, através do método similar ao decorado de grafeno com nanopartículas. Usamos a dispersão de nanofitas de carbono oxidadas e foi aquecida a 90 °C, sob agitação e depois foi acrescentado  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  ambos no mesmo tempo. A seguir foi acrescentado hidróxido de sódio e a hidrazina. Finalmente lavamos com água deionizada e etanol até atingir  $\text{pH} \sim 7$ . Os valores usados para o processo de síntese de nanofitas com diferentes concentrações de nanopartículas magnéticas são mostrados na Tabela 2.1 e o esquema do processo é mostrado na Figura 2.10.

**Tabela 2.1.** Concentrações usadas na síntese de nanofitas decoradas.

| N  | Nano-<br>fitas<br>(g/mL) | $\text{FeCl}_2$<br>(Molar) | $\text{FeCl}_3$<br>(Molar) | Hidrazina<br>(mL) | Tempo<br>(h) | Temperatura<br>(°C) |
|----|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|--------------|---------------------|
| S  | 0,1                      | 5 mM                       | 1 M                        | 1                 | 1            | 80 - 100            |
| S0 | 0,1                      | 0,25 mM                    | 5 mM                       | 1                 | 1            | 80 - 100            |
| S1 | 0,1                      | 0,12 mM                    | 0,25 mM                    | 1                 | 8            | 80 - 100            |
| S2 | 0,1                      | 0,06 mM                    | 0,12 mM                    | 1                 | 8            | 80 - 100            |
| S3 | 0,03                     | 0,12 mM                    | 0,25 mM                    | 1                 | 8            | 80 - 100            |

**Figura 2.10.** Esquema do processo da síntese de decoração de nanopartículas. Nanofitas são dispersas e aquecidas a 90 °C, depois de atingir a temperatura são colocados os precursores de ferro  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  e hidróxido de sódio com a hidrazina, transcorrido o tempo a dispersão muda de cor, ficando preta, um indicativo da redução e decoração com as nanopartículas.



## 2.4. Técnicas de caracterização.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão para o estudo morfológico. Em algumas amostras foi analisada a composição através de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês EDX). Difração de raios-X foi utilizada para estudo estrutural das amostras. Espectroscopias de absorção no infravermelho e no UV-VIS foram utilizadas para o estudo composicional acessando os níveis vibracionais e eletrônicos respectivamente. Espectroscopia Raman foi utilizada para o estudo morfológico e estrutural. No grafeno foi medida a porosidade, usando os modelos BET e Langmuir. Em algumas amostras também foi realizada a análise das propriedades magnéticas e eletroquímicas.

### 2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.

Neste trabalho para a caracterização das amostras, utilizamos diferentes tipos de microscópios eletrônicos de varredura: Jeol modelo JSM-5900 do DF-UFPE, Shimadzu modelo SS-550 do DQF-UFPE, Jeol JSM-6390 da universidade PENN STATE, XL 30 SFEQ do IPICyT departamento de materiais, Hitachi Scanning Electron Microscope modelo SU8030 do DF da universidade Freie Universität Berlin, FEI Philips XL30 sFEG, equipado com Emax energy modelo EX-250 da universidade Cambridge.

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar de maneira estrutural e morfológica diversos tipos de amostras por meio de um feixe de elétrons focalizado sobre uma área da amostra, permitindo gerar uma série de sinais, que entre os mais utilizados estão: raios-X que permitem o estudo composicional das amostras, elétrons secundários e retroespalhados que fornecem informação da morfologia, da topografia e da composição da amostra.

As amostras para análise de SEM foram preparadas de diversas maneiras, dependendo do que estávamos procurando observar. Algumas micrografias foram obtidas só colocando o pó da amostra sob um suporte (pin) com fita adesiva de carbono. Algumas amostras foram dispersadas em álcool etílico, e depositadas em substratos de vidro ou silício, para poder observar melhor a morfologia, devido que alguns casos as amostras apresentam aglomerados de material. As amostras foram metalizadas depositando uma fina camada de ouro.

A distância de trabalho e tensão vai depender das amostras a serem analisadas e das magnificações necessárias. Analisamos a morfologia das amostras mediante sinais de elétrons secundários e composição da amostra usando sinais de raios-X característicos. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura por transmissão a amostra foi colocada numa grade de cobre e foi obtida a micrografia usando os elétrons transmitidos.

#### **2.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão.**

As micrografias de TEM foram obtidas no microscópio Jeol 2010 operando com catodo de hexaboreto de lantânio do DF-CINVESTAV-México. A técnica de TEM consiste em transmitir o feixe de elétrons sob uma amostra fina para obter a micrografia da estrutura e morfologia da amostra. As amostras foram dispersadas em etanol por 5 min e colocadas numa grade de cobre. Algumas amostras de nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas foram analisadas com difração de elétrons de área selecionada (do inglês SAED), observando a estrutura cristalina das nanopartículas.

#### **2.4.3. Difração de raios-X.**

As análises de difração de raios-X usando amostras na forma de pó, utilizou-se o difratômetro de raios-X da Siemes modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å no equipamento do DF-

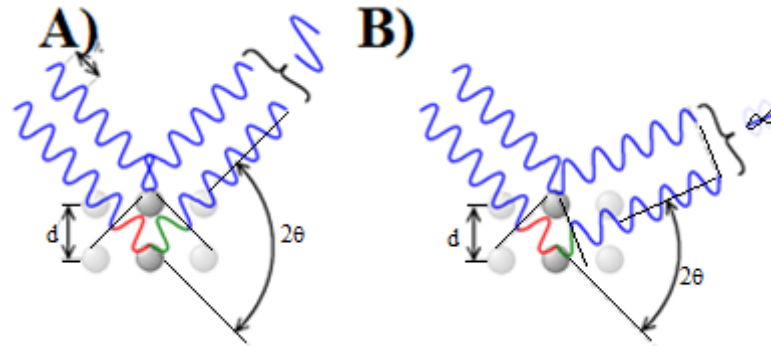
UFPE. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  com passos de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 1,0 s por passo. Em alguns casos, como compósitos de nanoestruturas de carbono e nanopartículas magnéticas foram obtidos no intervalo de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  com passos de  $0,01^\circ$  e tempo de aquisição de 8,0 s. Todas as medidas foram a temperatura ambiente.

A difração de raios-X é essencialmente o análise da interferência destrutiva ou construtiva de ondas que satisfazem a lei de Bragg. Se a diferença de fase é igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ , temos:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [2.9]$$

Onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda;  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O esquema da interferência das ondas devido aos arranjos cristalinos dos átomos é mostrado na figura 2.11.

**Figura 2.11.** Esquema da lei de Bragg. A) Alguns fótons de raios-x do feixe incidente são desviados pelos átomos, sem perda de energia e a diferença de fase leva a uma interferência construtiva. B) O feixe incidente e os fótons estão desfasados e portanto ocorre uma interferência destrutiva. (Figura reimpressa da referencia 101).



Calculamos os tamanhos dos cristalitos com base nos difratogramas de raios-X utilizando a equação de Scherrer<sup>100</sup>:

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [2.10]$$

Onde;  $D_{DRX}$  é o tamanho do cristalito;  $k$  é o Fator de forma com valor de 0,9;  $\lambda$  é comprimento de onda;  $\beta$  é a largura a meia altura do pico difratado de maior intensidade (do inglês FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg<sup>101</sup>. Uma vez obtido o tamanho do cristalito, podemos calcular o número de folhas por tamanho de cristalito mediante a equação relatada por Huh.

#### 2.4.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho.

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker modelo IFS-66 da Central Analítica DQF-UFPE. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr colocando-se uma pequena quantidade de pó aproximadamente 0,1 mg a 0,2 mg.

Infravermelho é uma técnica de espectroscopia que mede a absorbância de diferentes frequências no infravermelho para poder determinar os grupos funcionais das amostras, com base nas frequências vibracionais das moléculas, podendo assim identificar as possíveis espécies químicas presentes. Portanto quando uma molécula absorve a energia do feixe de infravermelho quando a energia é igual à energia necessária para realizar uma transição vibracional da molécula<sup>102</sup>. Podemos distinguir as vibrações de estiramento e de flexão das moléculas. As vibrações de flexão referem-se às mudanças no ângulo que formam as ligações das moléculas e as vibrações de estiramento são devido à mudanças nas distâncias inter-atômica entre as ligações de dois átomos<sup>102; 103</sup>.

#### 2.4.5. Espectroscopia Raman.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no departamento de Física da universidade Federal de Ceará usando para excitação o comprimento de onda 532 nm de um LASER de estado sólido e potência menor que 0,5 mW. Em cada amostra foi realizada a medida de três espectros individuais em pontos aleatórios. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s usando uma lente de 100 e uma grade de 600 linhas mm<sup>-1</sup>. A potência do LASER baixa foi usada em todas as medidas para evitar o superaquecimento da amostra.

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona em poucos segundos informação química e estrutural de quase qualquer material orgânico ou inorgânico. A espectroscopia Raman é baseada no espalhamento da luz ao incidir sobre um material, experimentando pequenas mudanças de frequências que são características dos materiais, sendo uma técnica não destrutiva.

A espectroscopia Raman é uma técnica muito poderosa na identificação e caracterização de todos os materiais de carbono. Podemos identificar o grafite, grafeno

monocamada e grafeno bicamada, nanotubos, etc. No entanto, a interpretação da origem de algumas bandas e a sua identificação não é tão trivial. Algumas de estas bandas nos fornecem informação da desordem a partir da relação de intensidades ( $I_D/I_G$ ), das bandas D e G características das nanoestruturas do carbono. Podemos determinar o tamanho do cristal do plano basal ( $L_a$ ), pela equação reportada por Cançado e colaboradores<sup>104</sup>. Além disso, a relação de intensidades  $I_D/I_G$  também está relacionada com a quantidade dos defeitos por meio da distância média  $L_D$  e a densidade de defeitos  $N_D$  como reportam alguns artigos<sup>105; 106; 107</sup>. Portanto, é fundamental a determinação e análise destas bandas Raman para o estudo estrutural e morfológico das nanoestruturas de carbono.

#### **2.4.5. Espectroscopia UV-Visível.**

As análises foram realizadas num espectrômetro Carry 5000 UV-VIS-NIR do laboratório de química do DF-UFPE usando amostras dispersas em água com diferentes concentrações ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ ). As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo de 1 mm com caminho ótico de 1 cm. Esta técnica consiste na análise da radiação na regiões do UV-VIS-NIR absorvida pelas moléculas, através das transições eletrônicas que são quantificadas. Neste trabalho usamos a espectroscopia de UV-visível para determinar alguns grupos funcionais no GO e nanofitas oxidadas e comparar com o GOR.

#### **2.4.6. Porosimetria.**

A análise foi realizada com isotermas de adsorção e dessorção obtidas no equipamento ASAP 2420 do CETENE-UFPE. As isotermas de adsorção e dessorção foram construídas em  $N_2$  a 77 K, medindo a pressão relativa ( $P/P_0$ ), onde  $P$  corresponde à pressão e  $P_0$  a pressão atmosférica. Área superficial específica foi estimada pelos modelos de BET e modelo de Langmuir.

#### **2.4.7. Medidas das propriedades magnéticas.**

As propriedades magnéticas em função da magnetização  $M$  em função do campo magnético  $B$  externo, foram obtidas através das curvas de histerese no magnetômetro de amostra vibrante do DF-UFPE, usando campo magnético de 10 kOe. O grafeno, os

compósitos de grafeno e das nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas foram colocados em cápsulas de plástico cada um por separado para ser submetidos à ação de um campo magnético. Observando-se a magnetização em função do campo, obtivemos um ciclo de histerese com comportamento diferente, devido ao fato que os domínios magnéticos variam de acordo com a amostra analisada.

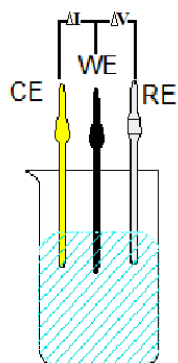
#### **2.4.7. Medidas das propriedades eletroquímicas.**

As medidas das propriedades capacitivas foram feitas na célula eletroquímica com três eletrodos: WE: eletrodo de trabalho (carbono vítreo), RE: eletrodo de referência (prata/cloreto de prata) e eletrodo auxiliar, CE: eletrodo auxiliar (ouro). O equipamento usado foi Gamry Referece 600 Potentionstal/Galvanostati RA. As medidas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância foram realizadas na solução eletrolítica de nitrato de lítio a 0,5 M. O processo consiste em aplicar um potencial entre o eletrodo de trabalho (neste caso o carbono vítreo) e o eletrodo de referencia neste caso prata/cloreto de prata. E foi medida a diferencia de corrente entre o WE e o eletrodo auxiliar neste caso de ouro. Para as medidas iniciais o WE foi limpo com alumina em dois passos. O primeiro foi colocando num politriz alumina de 1  $\mu\text{m}$  e polido durante 2 min, transcorrido o tempo, este foi enxaguado. O segundo foi colocado alumina de 0,5  $\mu\text{m}$  na politriz e polido novamente durante 2 min, transcorrido o tempo foi enxaguado e colocado na célula eletroquímica para as medições. O esquema da célula é mostrado na Figura 2.12 A. Para a caracterização do material sintetizado, modificamos o eletrodo de trabalho, usando a deposição da solução coloidal de 30  $\mu\text{L}$  (com as amostras sintetizada), e medido novamente para caracterização do material. No caso das medidas para o sensor de DNA usamos o mesmo modelo da célula eletroquímica de três eletrodos, embora as medidas só foram de voltametria cíclica. Neste caso a solução eletrolítica usada foi de ferrocianeto de potássio a 0,5 M e os eletrodos foram fabricados artesanalmente. O esquema da célula e o eletrodo usado é mostrado na Figura 2.12 C.

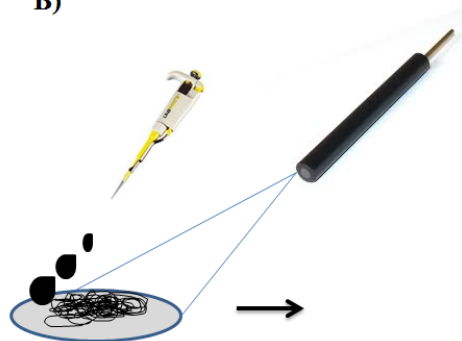


**Figura 2.12.** Esquema das medidas eletroquímicas. A) Célula eletroquímica. B) Modificacao do eletrodo de trabalho. C) Célula eletroquímica e eletrodo impresso.

A)



B)



---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### GRAFENO

Neste capítulo discutiremos os resultados que foram obtidos para o grafeno sintetizado a partir da oxidação do grafite e posterior redução do oxidado de grafeno. Do ponto de vista de caracterização foi estudado o material precursor de grafeno (grafite), grafeno oxidado e o grafeno reduzido usando os métodos químicos e térmicos. O estudo da microscopia eletrônica de varredura e transmissão nos indica que ambas as amostras possuem folhas com comprimento variando de 5 a 10  $\mu\text{m}$  e algumas até maiores. A microscopia de transmissão mostra que o grafeno oxidado reduzido tem defeitos, mostrando pentágonos e heptágonos que se formaram na rede durante o processo de obtenção do grafeno. Estimamos o número de folhas obtidas no grafeno pelas técnica de difração de raios-X. A espectroscopia Raman foi utilizada para uma análise da quantidade de defeitos. Através da espectroscopia no infravermelho observamos como os grupos funcionais estão presentes no grafeno oxidado e como o processo de redução removem esses grupos, o grafeno sintetizado foi analisado através da espectroscopia de UV-VIS que revelou transições eletrônicas dos grupos aromáticos e de ligação carbono e oxigênio ( $\text{C}=\text{O}$ ) do grafeno oxidado à transformação de ligações de carbono e carbono ( $\text{C}-\text{C}$ ) do grafeno oxidado reduzido. Além disso, medimos a porosidade do grafeno visando uma aplicação. Os resultados nos mostram que o processo de síntese do grafeno pelo método de Hummer é uma alternativa viável para a obtenção do grafeno em grande escala, embora a obtenção de uma boa cristalinidade ainda é um desafio a ser superado.

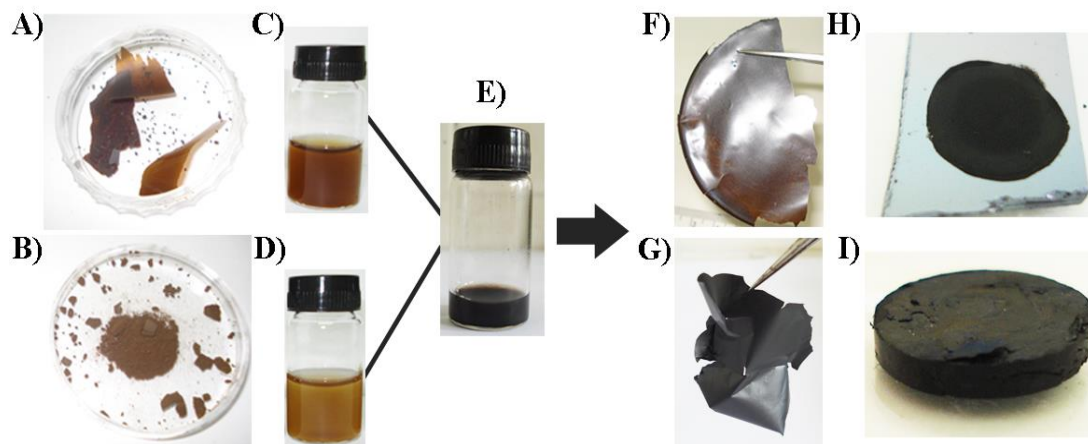
### 3.1. Estrutura e morfologia do grafeno

As folhas de grafeno oxidado (GO) estão cobertas por grupos funcionais (carboxila, epóxis, hidroxilas). Estes grupos funcionais são cromóforos e tem propriedades ópticas e portanto podemos observar que o grafite têm a cor preta em quanto o grafite oxidado/grafeno oxidado apresenta a cor marrom, devido a presença dos grupos funcionais. Além disso, os grupos funcionais fazem com que a distância interplanar seja aumentada, devido a formação de pontes de hidrogênio entre as folhas do grafite oxidado. A oxidação facilita a dispersão em solventes polares sendo factível a separação das folhas.

O GO sintetizado pelo o método de Hummers pode ser em forma de membrana ou pó e esta variação depende do processo de secagem. A Figura 3.1 A e B mostra o GO da cor marrom escuro em forma de membrana e pó, respectivamente. A Figura 3.1 C e D mostra a dispersão em água do GO na forma de membrana e o GO na forma de pó, respetivamente. Inicialmente foram usados 3 g de grafite e obtivemos uma massa de  $\sim 7$  g para o GO. A diferença de massa do grafite para o GO, é devido ao fato que foi acrescentado no grafite uma grande quantidade de grupos funcionais. Depois de obtemos o GO, procedemos para fazer uma redução e recuperar a estrutura cristalina e as propriedades de condutividade. A redução do GO foi realizada usando o método químico que tem a hidrazina como agente redutor. Também realizamos uma redução pelo método térmico para efeitos de comparação com o processo químico. O grafeno oxidado reduzido termicamente (GORT) é preto, perdendo a cor marrom do GO devido à sumição dos grupos funcionais. As propriedades hidrofílicas do GO permanecem depois da redução térmica e isto possivelmente é devido ao fato de que no processo de redução não foram removidos totalmente os grupos funcionais. A Figura 3.1 E mostra a dispersão do grafeno reduzido termicamente.

O GORT tem facilidade para formar membranas o que a diferencia do grafeno reduzido com hidrazina. Na Figura 3.1 F e G mostramos os tipos de membranas GO e a do GORT, respectivamente. Observamos claramente que a membrana obtida pelo GORT é preta e a membrana do GO tem cor marrom, a redução térmica não afeta a formação de membranas. Na Figura 3.1 H e I mostramos o GORT em forma de filme e em forma de pastilha, respetivamente, e portanto temos que o GORT tem a versatilidade de apresentar diferentes formas. O processo que leva ao GORT a perda de massa devido a remoção de grupos funcionais.

**Figura 3.1.** Imagens do GO e GORT. A) Filme de grafeno oxidado. B) Pó de grafeno oxidado. C) e D) Dispersões de grafeno oxidado. E) Dispersão de GORT. F) Membrana de grafeno oxidado. G) Membrana. H) Filme fino e I) Pastilha de GORT.



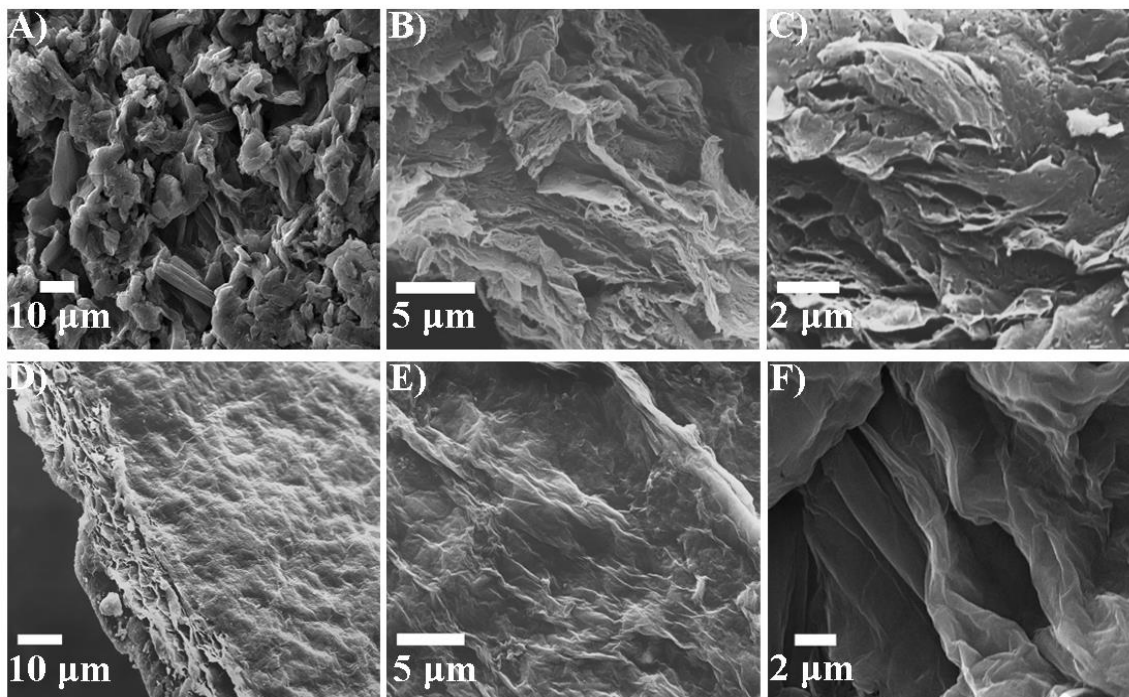
### 3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno oxidado

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas com os microscópios Jeol modelo JSM-5900 e Shimadzu modelo SS-550 com tensões usadas de 25 kV e 10 kV, respectivamente. A Figura 3.2 mostra as imagens GO em pó (GO-P) e GO em membrana (GO-M). Ambas amostras de GO estão formadas por folhas empilhadas de carbono. Para o GO-P as folhas são pequenas com comprimentos de algumas dezenas de micras (Figura 3.2 A). No caso do GO-M, tem folhas de centenas de micrômetros (Figura 3.2 B). O comprimento das folhas do GO este depende do método usado, sendo que o método de Hummers apresenta como desvantagem para a obtenção de folhas menores por que o processo de sonicação além de esfoliar as folhas também as quebram. Na atualidade o método *roll to roll* é que produz folhas de maior tamanho de grafeno<sup>108</sup>, sendo penível obter folhas de 30 polegadas<sup>109; 110</sup>, embora que, a produção em larga escala do grafeno por esse método é difícil, requiere uso de polímeros e é relativamente custoso.<sup>110</sup>

A Figura 3.2 A, mostra as amostras de GO-P e podemos observar os pedaços com tamanhos maiores que 10  $\mu\text{m}$ . Observamos que estes pedaços estão compostos de pequenas folhas como observa-se na Figura 3.2 B. As folhas do GO-P também apresentam uma grande quantidade de poros (Figura 3.2 C). A Figura 3.2 D mostra as amostras de GO-M com aproximadamente uma espessura de 10  $\mu\text{m}$ . Na Figura 3.2 E, observamos uma grande superfície rugosa, sendo contínua e não apresenta porosidade como no caso da amostra GO-P. A Figura 3.2 F, mostra a superfície de algumas folhas da amostra GO-M. Posteriormente

usamos GO com morfologia de membrana para ser submetida a redução pelo métodos químico com hidrazina e o pelo método térmico à temperatura de 500 °C.

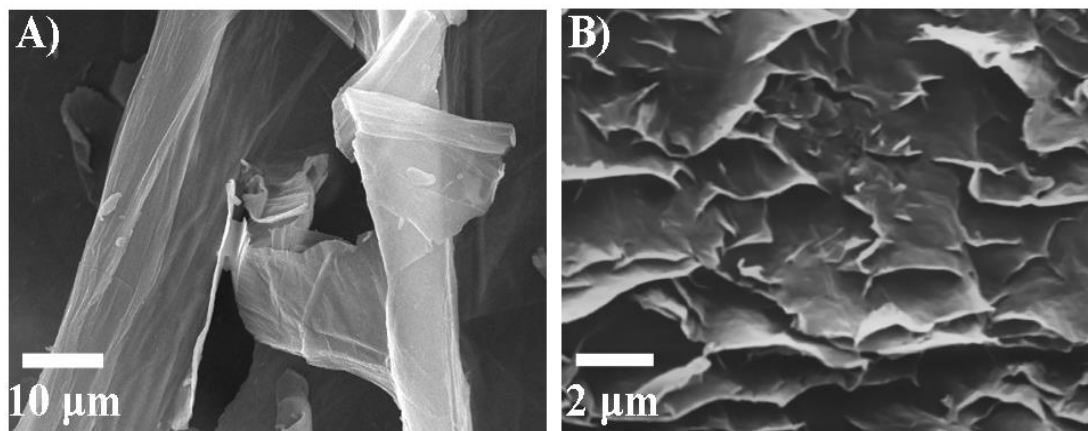
**Figura 3.2.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do grafeno oxidado. A) Partículas de GO. B) As partículas de grafeno estão formadas por folhas de carbono. C) As folhas têm formas aleatórias e porosidade. D) GO em forma de membrana. E) A superfície do GO é rugosa e formada por camadas. F) As folhas de GO com forma de membrana não apresentam poros como as amostras de GO-P.



### 3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno oxidado reduzido.

A Figura 3.3 A mostra o grafeno reduzido quimicamente com hidrazina (GORQ) e pode-se ver folhas com espessura  $\geq 300$  nm (a espessura foi calculada pelo o processamento da imagem no software Gatan 1.2). Possivelmente esta membrana é constituída por um conjunto de folhas empilhadas do grafeno reduzido. A Figura 3.3 B mostra um conjunto de várias folhas de GORT estas são mais espessas do que as folhas reduzidas com hidrazina, com espessura aproximadamente  $\geq 70$  nm de acordo com a imagem do SEM (processamento da imagem no software Gatan 1.2).

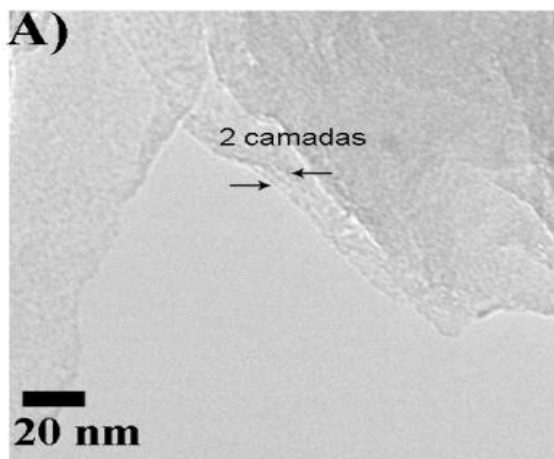
**Figura 3.3.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do grafeno reduzido. A) Membranas quase transparentes do grafeno reduzido quimicamente com hidrazina. B) Folhas de grafeno reduzido termicamente à temperatura de 500 °C.



#### 3.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão do grafeno oxidado reduzido

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do grafeno obtido através da redução do óxido de grafeno foram obtidas usando o microscópio Jeol 2010 operado com o catodo de hexaboreto de lantânio. A Figura 3.4 mostra as imagens de TEM do grafeno reduzido GORQ com uma folha e duas folhas empilhadas. Possivelmente o GORQ apresenta de uma a cinco folhas de acordo com as micrografias de TEM. Esse resultado mostra que a síntese do GO pelo método de Hummers para obtenção de grafeno em grande escala pode ser usado para obter poucas folhas ou uma única folha de carbono, sendo que isto vai depender em grande parte do processo da sonicação.

**Figura 3.4.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do grafeno obtidas através da redução do grafeno oxidado.



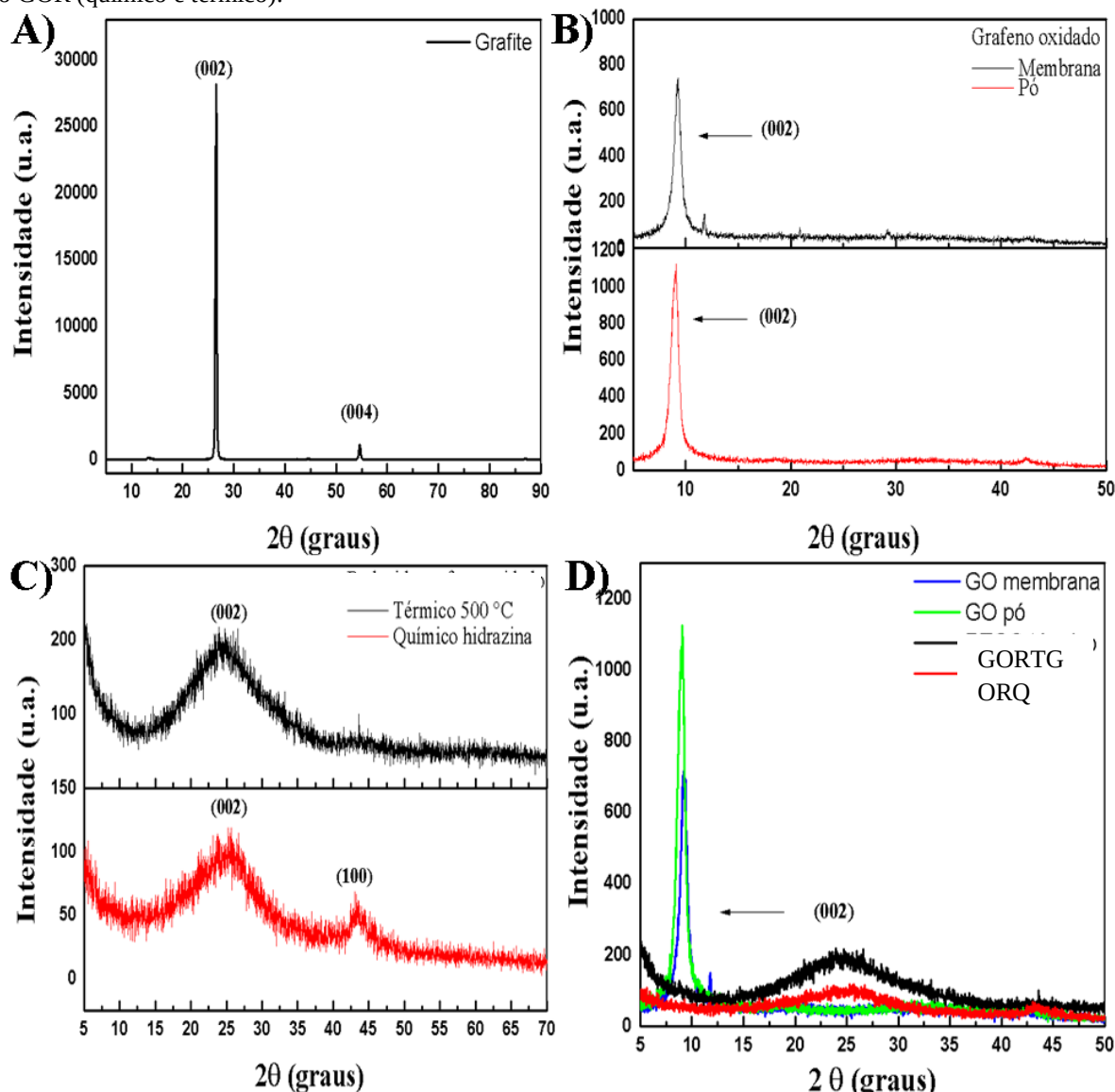
### 3.2. Difração de raios-X do grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.

A análise de difração de raios-X foi realizada usando o método de pó. Utilizou-se o difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5° a 90° com passos de 0,02° e tempo de aquisição de 1,0 segundo por passo.

A Figura 3.5 mostra os difratogramas das amostras de grafite, GO-P, GO-M, GORQ e GORT. O difratograma do grafite é mostrado na Figura 3.5 A onde pode-se observar os planos (002) e (004) que são característicos da rede hexagonal do carbono. A distância interplanar  $L_{C(002)}$  do grafite é reportada com o valor de 3,35 Å<sup>111</sup>, o que é uma característica de alta cristalinidade. À distância  $L_{C(002)}$  do grafite usado para a síntese de grafeno é de 3,36 Å sendo esse valor muito próximo ao esperado indicando boa qualidade do precursor. O tamanho da partícula do grafite é de 45 µm de acordo com o fornecedor Sigma-Aldrich. Usamos a equação 2.10 de Sherrer<sup>100</sup> para estimar a espessura das partículas ( $D_{GP}$ ), cujo valor encontrado foi de 25 nm. O cálculo do número de folhas do grafeno ( $N_L$ ) foi usando a equação de Huh e obtivemos  $N_L = 75$  folhas. Na Tabela 3.1 são mostrados os parâmetros dos picos de difração e os valores de  $D_{GP}$  e  $N_L$  do grafite. A Figura 3.5 B mostra o difratograma do GO e observamos o deslocamento do plano (002) para ângulos pequenos, uma característica do processo de intercalação de grupos funcionais nas folhas de carbono. Este deslocamento mostra que existe um incremento na distância interplanar  $L_c$  do grafite. O valor de  $L_c$  do GO-P é de 9,9 Å e para GO-M é de 9,6 Å. As espessuras de grafeno são de 91 Å e 95 Å para GO-P e GO-M respectivamente. Observamos que não existe uma grande variação do  $L_{C(002)}$  e do  $D_{GP}$  para as amostras GO-P e GO-M. Porém, o fato de que a espessura do grafite é mais que o dobro do GO é um indicativo que ocorreu o processo de exfoliação do grafite. Na Tabela 3.2 são mostrados os valores de  $D_{GP}$  e  $N_L$  para o GO-P e para o GO-M. A Figura 3.5 C mostra o difratograma correspondente ao GORQ (linha vermelha) onde podemos observar os planos (002) e (100). Observamos que o plano (002) do GORQ está localizado no ângulo de 24°. O  $L_{C(002)}$  do GORQ é de 3,7 Å com espessura  $D_{GP}$  de 8 Å. No GORQ o plano (100) aparece no ângulo de 43° e pode-se determinar o tamanho do cristal do plano basal da rede hexagonal ( $L_{a(100)}$ ) do carbono. O tamanho de  $L_a$  no GORQ foi de 64 Å com uma distância interplanar no plano basal de 2 Å. O GORT é mostrado na Figura 3.5 C (linha

preta). O plano (002) é observado no ângulo  $2\theta = 24^\circ$  e tem uma distância interplanar  $L_{c(002)}$  é 3,6 Å e a espessura  $D_{GP}$  é 7 Å. Na Tabela 3.3 são mostrados os valores de  $D_{GP}$  e  $N_L$  do GOR. A Figura 3.5 D, mostra a comparação do plano de difração (002) para as amostras de GO e GOR. O GO depois de ser reduzido perde alguns grupos funcionais, o que faz com que o plano (002) se desloque para o ângulo de  $2\theta = 26,5^\circ$ , característico da rede hexagonal do carbono. Embora o ângulo do GOR neste caso ainda é menor que  $2\theta = 26^\circ$ , podemos dizer que ainda tem alguns grupos funcionais na rede do carbono. Estes grupos funcionais fazem com que as folhas de carbono estejam afastadas um pouco mais do que é esperado na rede cristalina hexagonal do carbono.

**Figura 3.5.** Difração de raios-X do grafite, grafeno oxidado, grafeno oxidado reduzido. A) Grafite. B) Grafeno oxidado. C) GOR pelo método químico e térmico. D) Comparação dos difratogramas do GO (pó e membrana) e do GOR (químico e térmico).





**Tabela 3.1.** Parâmetros dos picos de difração e valores obtidos a partir do difratograma do grafite.

| <b>2<math>\theta</math> (°)</b> | <b>La(Å)</b>                        |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 26,5 $\pm$ 0,1                  | Não temos informação do plano (100) |
| <b>Lc (Å)</b>                   | <b>N<sub>L</sub></b>                |
| 3,4                             | 75 $\pm$ 1                          |

**Tabela 3.2.** Parâmetros dos picos de difração e valores obtidos a partir do difratograma de grafeno oxidado.

| <b>GO Pó</b>                    |               |                                     |            |
|---------------------------------|---------------|-------------------------------------|------------|
| <b>2<math>\theta</math> (°)</b> | <b>Lc (Å)</b> | <b>La(Å)</b>                        | <b>NL</b>  |
| 8,9 $\pm$ 0,1                   | 9,9           | Não temos informação do plano (100) | 9 $\pm$ 1  |
| <b>GO membrana</b>              |               |                                     |            |
| <b>2<math>\theta</math> (°)</b> | <b>Lc (Å)</b> | <b>La(Å)</b>                        | <b>NL</b>  |
| 9,2 $\pm$ 0,1                   | 9,6           | Não temos informação do plano (100) | 10 $\pm$ 1 |

**Tabela 3.3.** Parâmetros dos picos de difração e valores obtidos a partir do difratograma de GOR.

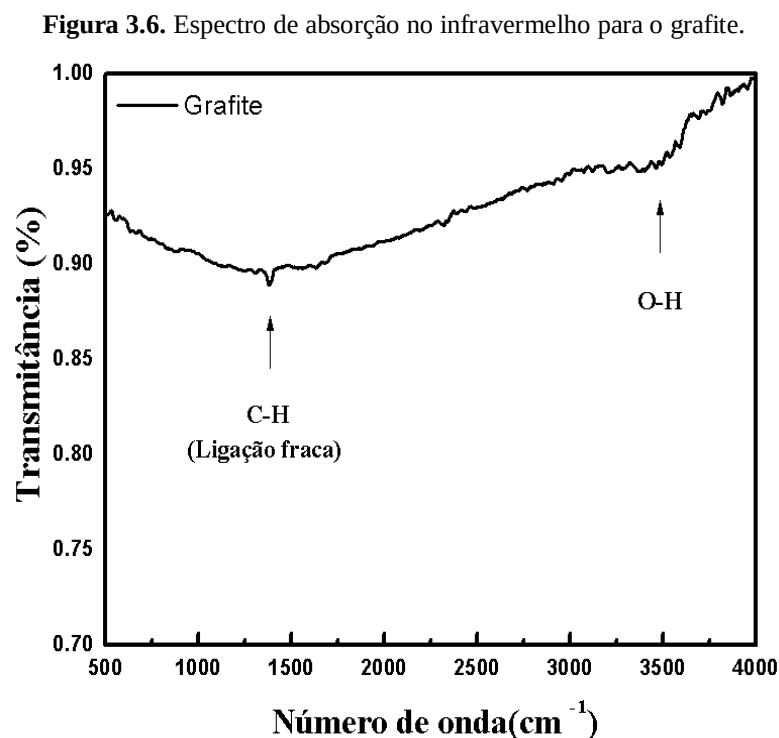
| <b>GORQ</b>                     |               |                                     |           |
|---------------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------|
| <b>2<math>\theta</math> (°)</b> | <b>Lc (Å)</b> | <b>La(Å)</b>                        | <b>NL</b> |
| 24,3 $\pm$ 0,1                  | 3,6           | 64                                  | 2 $\pm$ 1 |
| <b>GORT</b>                     |               |                                     |           |
| <b>2<math>\theta</math> (°)</b> | <b>Lc (Å)</b> | <b>La(Å)</b>                        | <b>NL</b> |
| 24,7 $\pm$ 0,1                  | 3,6           | Não temos informação do plano (100) | 2 $\pm$ 1 |

### 3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho do grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido

A espectroscopia de absorção no infravermelho fornece informação a respeito dos modos de vibração assimétricos dos diferentes tipos de moléculas presentes nos materiais<sup>112</sup>. As análises apresentadas nessa seção foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker modelo IFS-66. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr colocando aproximadamente 0,1 mg a 0,2 mg de amostra.

#### 3.3.1. Espectro de absorção no infravermelho do grafite

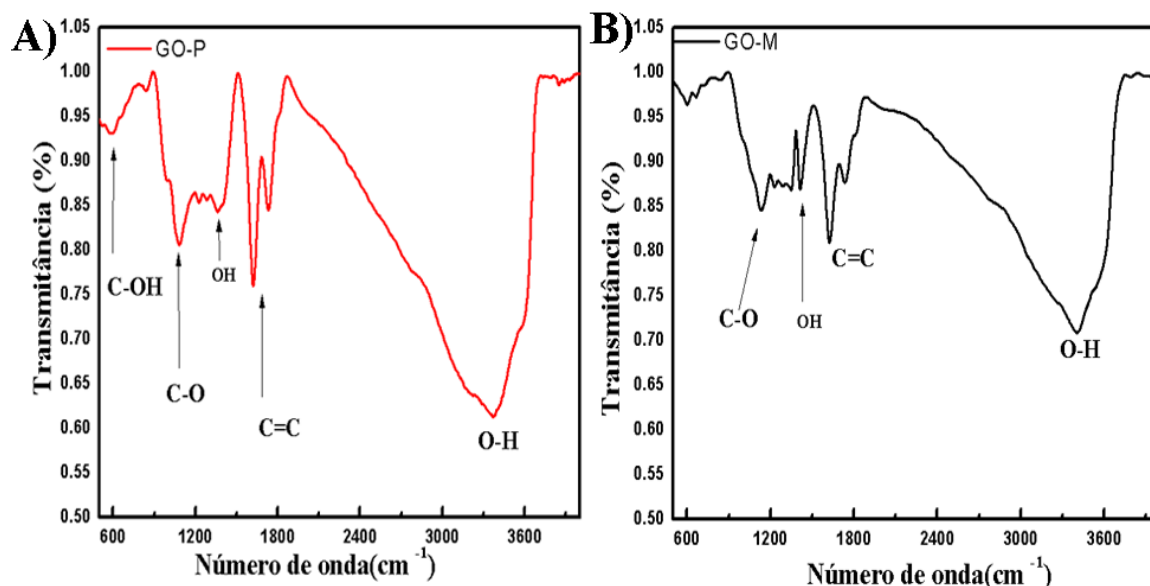
A Figura 3.6 mostra o espectro FT-IR do grafite onde observamos uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação covalente C-H. Esta ligação pode estar presente no grafite, devido a ligações covalentes do hidrogênio na borda do hexágono do carbono<sup>113</sup>. A banda de absorção em  $3300\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido a presença de oxigênio no ambiente ou uma leve oxidação do grafite<sup>112; 114</sup>.



### 3.3.2. Espectro de absorção no infravermelho do grafeno oxidado.

A figura 3.7 mostra os espectros FT-IR do grafeno oxidado (GO) onde observamos a presença dos grupos funcionais através dos vários picos presentes no espectro. A Figura 3.7 mostra os espectros das amostras GO-M (Figura 3.7 A) e GO-P (Figura 3.7 B) e ambos têm as bandas de absorção dos grupos funcionais. As bandas observadas no GO são: i) onde em  $3360\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da hidroxila (OH). A presença desse grupo funcional é devido a possíveis pontes de hidrogênio na rede do carbono e de alguns grupos hidroxilas ligadas ao carbono; ii) a banda em  $1732\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo C=O, presente nas cetonas<sup>104</sup>; iii) banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  devido a um estiramento no plano referindo-se a hibridação  $\text{sp}^2$  do carbono; iv) banda em  $1414\text{ cm}^{-1}$  estiramento característico do grupo hidroxila ligada à rede do carbono (C-OH) e que pode ser devido também a presença das cetonas ou epóxido<sup>114</sup>; v) banda de absorção em  $1080\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída aos ésteres ou álcoois (C-O)<sup>102; 112; 115,116</sup>.

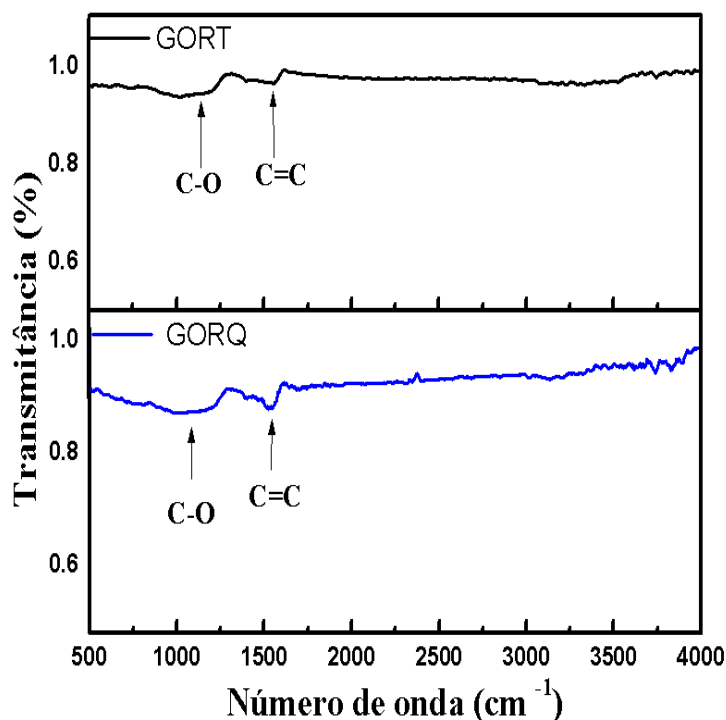
**Figura 3.7.** Espectro de absorção no infravermelho do grafeno oxidado. A) Grafeno oxidado tipo pó (linha vermelha). B) Grafeno oxidado tipo membrana (linha preta).



### 3.3.3. Espectro de absorção no infravermelho do grafeno oxidado reduzido

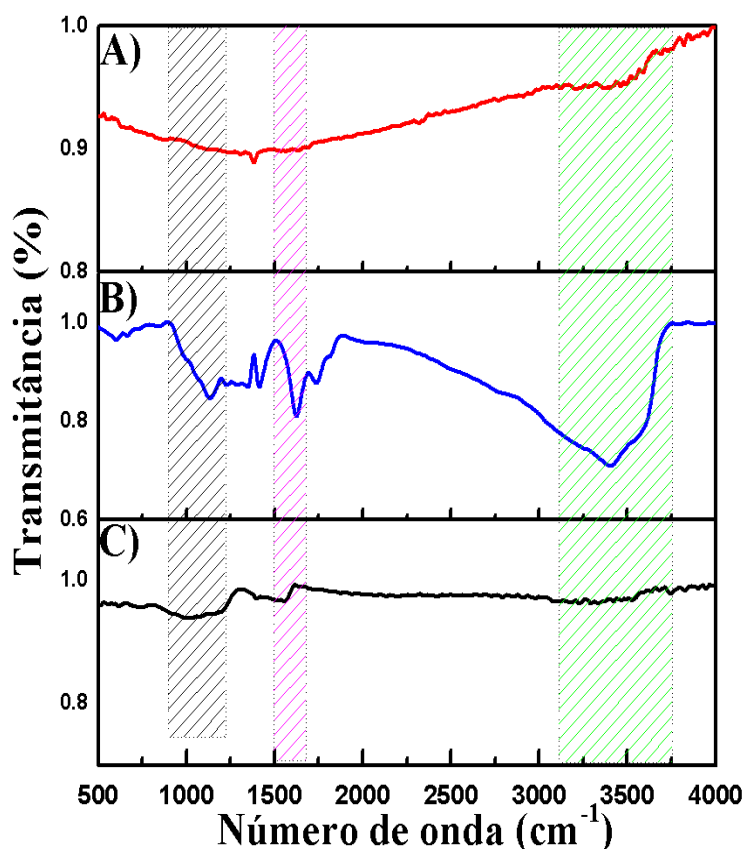
A Figura 3.8 mostra os espectros de absorção no infravermelho das amostras de grafeno oxidado processados através da redução química e da redução térmica. Podemos observar que a banda de absorção das amostras reduzidas não apresenta o grupo funcional OH em  $3360\text{ cm}^{-1}$  o que é um indicativo da redução do GO. No entanto, alguns grupos funcionais ainda estão presentes no grafeno oxidado reduzido. A Figura 3.8 (linha preta) mostra as bandas de absorção de GORT em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , característico da ligação  $\text{sp}^2$  do  $\text{C}=\text{C}$ <sup>114</sup>. A banda de absorção em  $1050\text{ cm}^{-1}$  do grupo funcional  $\text{C-O}$ <sup>112; 115</sup> é indicativo da presença de oxigênios na rede de grafeno reduzido. A Figura 3.8 (linha azul) mostra o espectro de absorção no infravermelho da amostra de GORQ onde observamos as bandas de absorção em  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a algumas ligações de hidrogênio na rede de carbono. Ambos espectros de absorção das amostras GORT e GORQ tem as bandas em  $1570\text{ cm}^{-1}$  e  $1055\text{ cm}^{-1}$  o que correspondem às vibrações de  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C-O}$ <sup>115</sup>, respectivamente.

**Figura 3.8.** Espectro de absorção no infravermelho do grafeno oxidado reduzido. Grafeno oxidado reduzido termicamente (linha preta). Grafeno oxidado reduzido quimicamente com hidrazina (linha azul).



A Figura 3.9 mostra a comparação entre os espectros de absorção no infravermelho das amostras de grafite, GO-M e GORQ. A Figura 3.9 A, mostra as bandas de absorção do grafite (linha vermelha), onde podemos observar a ausência dos grupos funcionais. A Figura 3.9 B, mostra as bandas de absorção de GO-M (linha azul) e observamos as bandas de vibração dos grupos funcionais (hidroxila, carboxila, ligações  $sp^2$  do carbono, epóxido). A Figura 3.9 C, mostra as bandas de absorção do GORQ, observamos a eliminação das bandas de absorção de alguns grupos funcionais e o espectro é similar ao espectro do grafite.

**Figura 3.9.** Espectro de absorção no infravermelho. A) Grafite. B) Grafeno oxidado membrana. C) Grafeno reduzido termicamente. A faixa verde ( $\sim 3000\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ ) mostra os grupos funcionais OH. A faixa vermelha ( $\sim 1680\text{ cm}^{-1} - 1550\text{ cm}^{-1}$ ) indica a vibração do C=C nos espectros de absorção das amostras de GO e de RGO. A faixa preta ( $\sim 1050\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$ ) mostra o grupo epóxido (C-O) no GO e GOR.



### 3.4. Espectroscopia Raman de grafite, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.

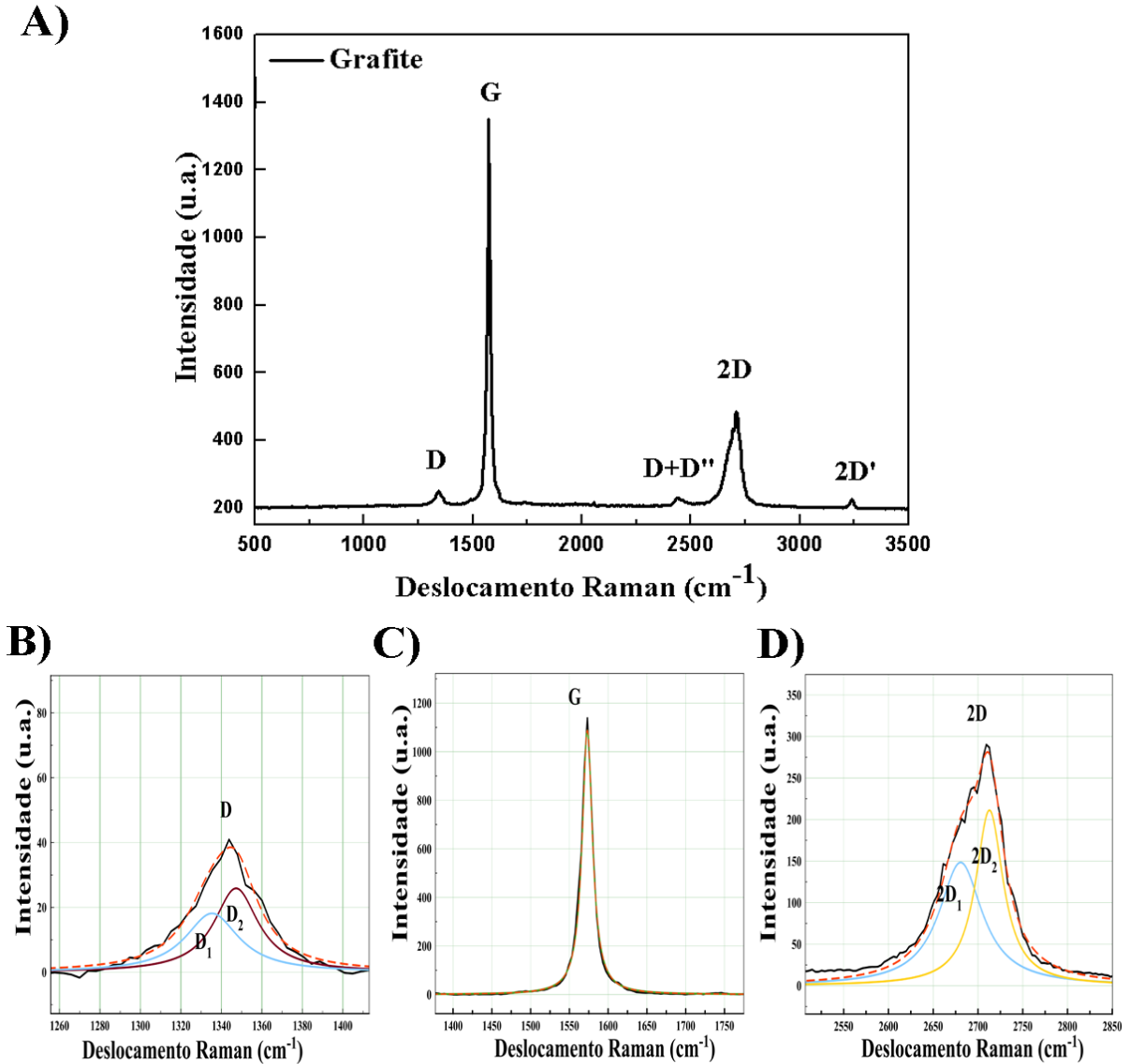
A espectroscopia Raman fornece informação da estrutura, morfologia, cristalinidade, defeitos, e algumas propriedades eletrônicas dos materiais de carbono. As amostras foram medidas no espectrômetro Raman Jobin-Yvon T6400 equipado com o microscópio Olympus. O comprimento de onda usado foi de 532 nm. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s, com uma lente de 100x e potência baixa (menor que 0,5 mW) para evitar o superaquecimento local da amostra.

#### 3.4.1. Espectroscopia Raman do grafite.

O espectro Raman do grafite apresenta três picos característicos da estrutura. O pico D ( $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$ ), o pico G ( $\sim 1576 \text{ cm}^{-1}$ ) e pico 2D ( $\sim 2702 \text{ cm}^{-1}$ ). Além desses picos observamos com intensidades baixas os picos: 2D' ( $\sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ ) e D+D'' ( $\sim 2437 \text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 3.10 A, mostra o espectro Raman do grafite. A intensidade relativa dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ) nos oferecem informação a respeito da cristalinidade das estruturas do carbono<sup>106</sup>. O  $I_D/I_G$  é dependente do comprimento de energia do laser usado para excitar os espectros Raman, de acordo com Cançado e colaboradores<sup>104</sup>. Para o grafite tem-se reportado uma faixa de  $0,05 \leq I_D/I_G \leq 0,3$ <sup>117</sup>. O grafite usado neste trabalho tem uma razão de  $I_D/I_G = 0,05$ , esta proporção de intensidade indica que o grafite usado é altamente cristalino. Além disso, a relação de intensidades  $I_D/I_G$  fornece informação do tamanho do cristal do plano basal ( $L_a$ ), a quantificação dos defeitos por meio da distância  $L_D$  e a densidade de defeitos  $N_D$ <sup>104; 105; 118</sup>. O grafite usado neste trabalho apresenta  $L_a = 380 \text{ nm}$ ,  $L_D = 54 \text{ nm}$  e  $N_D = 10 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . A distância entre defeitos  $L_D$  é inversamente proporcional a  $I_D/I_G$  ( $1/L_D^2 \sim I_D/I_G$ )<sup>119</sup>, e à medida que a proporção de intensidades  $I_D/I_G$  aumenta o  $L_D$  decresce<sup>106; 117</sup> o que implica que um incremento na desordem da estrutura do grafeno tem uma diminuição de distância entre os defeitos. A Figura 3.10 B mostra o pico D com dois picos  $D_1$  e  $D_2$ , sendo estes correspondentes as vibrações do espectro Stokes<sup>118; 120</sup>. O deslocamento dos dois picos  $D_1$  e  $D_2$  ( $\delta_D$ ) no gráfico é  $\delta_D = 6 \text{ cm}^{-1}$ . Cançado e colaboradores<sup>118</sup> reportam um valor teórico de  $\delta_D = 8,5 \text{ cm}^{-1}$  no grafite, concordando este valor com o valor experimental que obtivemos neste trabalho. Na Figura 3.10 C observamos o pico G intenso e fino, característico do espectro do grafite. O pico D tem uma banda de segunda ordem denominada 2D, sendo que a posição do pico D é a metade da posição do pico 2D<sup>117</sup>. De maneira similar o espectro Raman de grafite mostra que o pico 2D tem duas componentes  $2D_1$  e  $2D_2$  (Figura 3.10 D). Os picos  $2D_1$  e  $2D_2$

são um quarto e um médio da altura do pico G<sup>120; 121123</sup>, respectivamente. O espectro do grafeno tem o pico 2D quatro vezes mais intenso do que o pico D e esse fato é devido a um processo de dupla ressonância<sup>120</sup>. O pico G aumenta quando aumenta o número de folhas no grafeno e pico 2D decresce<sup>122; 123</sup>. A relação de proporção da intensidade do pico 2D e G nos permite determinar o número de folhas ( $N_L$ )<sup>124</sup>. O grafite tem uma razão de intensidades de  $I_G/I_{2D} = 3$ , o que corresponde a um número elevado de folhas ( $N_L \sim \infty$ )<sup>107; 120</sup>, sendo consistente com o que é esperado para o grafite<sup>107</sup>.

**Figura 3.10.** Espectro Raman do Grafite. A) Os picos característicos do espectro do grafite. B) Deconvolução do pico D ( $D_1$  e  $D_2$ ). C) O pico G. D) Deconvolução do pico 2D ( $2D_1$  e  $2D_2$ ).



### 3.4.2. Espectroscopia Raman do grafeno oxidado membrana.

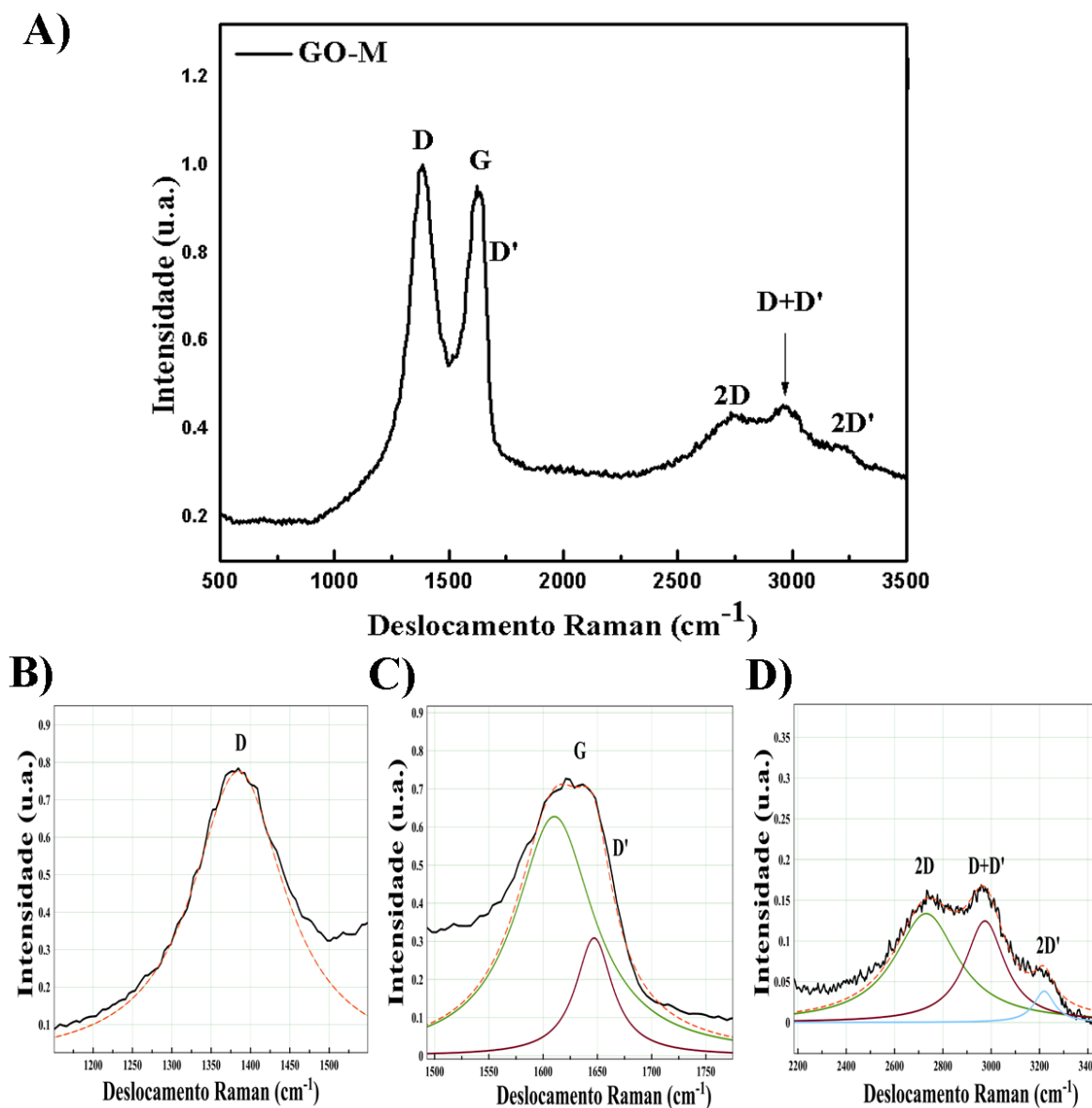
O espectro Raman do GO-P é mostrado no Anexo 2-1. O espectro Raman do grafeno oxidado tipo membrana GO-M (Figura 3.11) revela que a rede hexagonal do carbono tem deformações e grande número de defeitos originados durante o processo de síntese agressivo. O espectro Raman do GO é similar ao espectro Raman do grafeno desordenado que foi reportado Dresselhaus e colaboradores<sup>125</sup>.

O espectro Raman do GO-M (Figura 3.11) apresenta os modos de vibração D ( $\sim 1388 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1646 \text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $\sim 2773 \text{ cm}^{-1}$ ), D+D' ( $\sim 2965 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $\sim 3210 \text{ cm}^{-1}$ ). O pico D do GO-M é mais intenso do que o pico G, sendo a razão  $I_D/I_G = 1,03$  o que indica que se tem uma superfície com desordem no plano basal, devido a prescensa dos grupos funcionais introduzidos no processo de oxidação. O GO-M tem tamanho de cristalito de  $L_a = 19 \text{ nm}$ . Podemos observar que o  $L_a$  do grafite é por volta vinte vezes maior do que o  $L_a$  do GO-M, possivelmente devido que os grupos funcionais geram domínios  $sp^3$ , fazendo que os domínios cristalinos  $sp^2$  sejam menores. A distância dos defeitos do GO-M é  $L_D = 12 \text{ nm}$  e a densidade de defeitos de GO-M é  $N_D = 215 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . O tamanho do cristalito foi diminuído, mas a distância e densidade de defeitos foi aumentada como esperado.

A Figura 3.11 B mostra o pico D que não apresenta a deconvolução característica do grafite ( $D_1$  e  $D_2$ ). O pico G é mostrado na Figura 3.11 C e próximo a este observamos a presença do pico D', que é uma vibração de segunda ordem, também característica de desordem na rede do carbono. A Figura 3.11 D mostra os picos 2D, D+D', e 2D'. A relação de intensidade do pico 2D e G para o GO-M é  $I_G/I_{2D} = 5$ . O pico 2D é usado para estimar o número de folhas, embora que no GO-M, é difícil de aplicar essa metodologia possivelmente aos defeitos presentes na rede hexagonal e não temos uma estimativa real deste parametro.



**Figura 3.11.** Espectro Raman da membrana grafeno oxidado. A) Os picos característicos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) O pico D é mais intenso do que o pico G indicando alto nível de desordem. C) Deconvolução do pico G onde é mostrado o pico D'. D) O pico 2D, D+D' e 2D'.



### 3.4.3. Espectroscopia Raman do grafeno oxidado reduzido quimicamente.

O espectro Raman GORQ indica que há uma diminuição de oxigênios na rede o que faz com que as deformações ou defeitos da estrutura do grafeno sejam minimizados. Portanto ainda observa-se desordem na rede, possivelmente devido à diminuição dos domínios cristalinos  $\text{sp}^2$  fazendo com que a desordem persista na rede do plano basal do grafeno<sup>126</sup>.

A Figura 3.12 A mostra o espectro Raman do GORQ, cujos modos de vibração observados são: D ( $\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1596 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1629 \text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $\sim 2729 \text{ cm}^{-1}$ ), D+D' ( $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $\sim 3180 \text{ cm}^{-1}$ ). A razão de intensidade  $I_D/I_G$  para o GORQ é 0,73, o que indica que tem uma perda de oxigênios na rede. O GORQ tem tamanho de cristalito de  $L_a = 26 \text{ nm}$ .

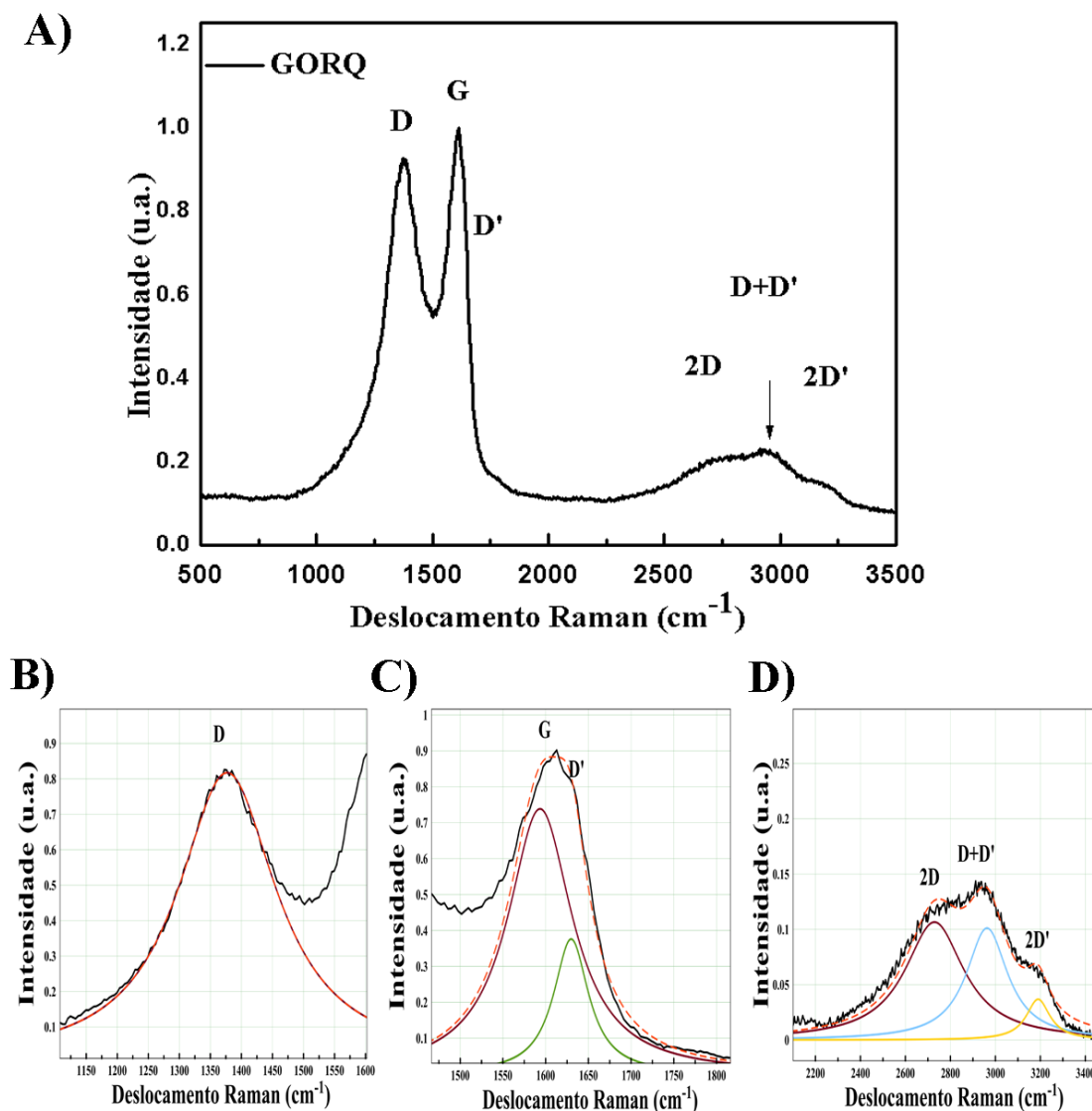
O valor obtido a partir da difração de raios-X (do inglês XRD) é quase três vezes maior. Esta diferença é devido ao fato que a difração XRD é uma técnica que se obtém uma média e a espectroscopia Raman é uma técnica pontual. O  $L_a$  do GORQ tem um valor inferior ao que grafite como esperado. A distância de defeitos é  $L_D = 14 \text{ nm}$  e a densidade de defeitos é  $N_D = 157 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Observamos que ainda fazendo a redução química com hidrazina, o GORQ continua com defeitos e desordem, mostrando que a desordem é parcialmente reduzido.

A Figura 3.12 B mostra o pico D da amostra GORQ e sua posição é similar o GO-M. No grafeno oxidado e no grafeno reduzido é normal ter um pico D intenso, devido que os processos de oxidação acrescentam a desordem e dificilmente os processos de redução conseguem diminuir a intensidade do pico D<sup>58</sup>.

A Figura 3.12 C mostra o pico G e este é largo devido a presença do pico D', outro indicativo de desordem na rede do carbono. A posição do pico G no GOR é por volta  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , sendo similar ao GORQ observado neste trabalho<sup>113; 127</sup>.

A Figura 3.12 D mostra os picos 2D, D+D', e 2D'. O pico 2D no grafeno tem alongamento de  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  e aumenta a largura conforme incrementa o número de camadas<sup>107; 128</sup>. A relação de intensidade dos picos 2D e G do GORQ é  $I_G/I_{2D} = 8$ . A Tabela 3.7 mostra alguns valores característicos do espectro Raman do GORQ.

**Figura 3.12.** Espectro Raman do grafeno oxidado reduzido quimicamente. A) Os picos característicos D, G, 2D, e 2D'. B) O pico D. C) Deconvolução do pico G onde é mostrado o pico D'. D) O pico 2D.

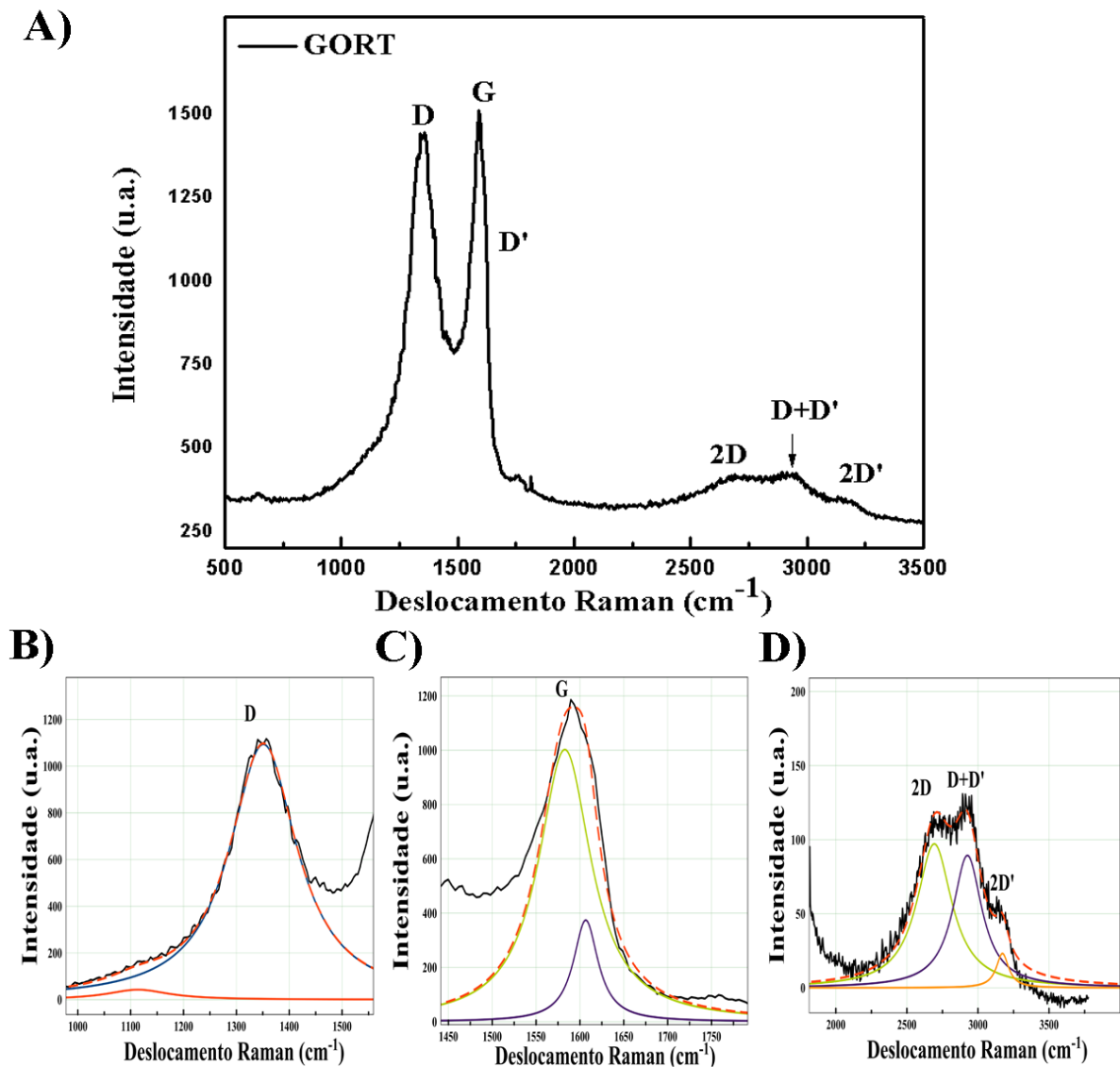


### 3.4.4. Espectroscopia Raman do grafeno oxidado reduzido termicamente.

De maneira similar ao GORQ, o grafeno oxidado reduzido termicamente (GORT) tem perda de grupos funcionais (Figura 3.8). Portanto, tem-se uma perda de defeitos na rede do GO reduzido. O espectro Raman do GORT é mostrado na Figura 3.13 A e observamos os modos de vibração D (~1351 cm<sup>-1</sup>), G (~1582 cm<sup>-1</sup>), D' (~1606 cm<sup>-1</sup>), 2D (~2692 cm<sup>-1</sup>), D+D' (~2931 cm<sup>-1</sup>) e 2D' (~3177 cm<sup>-1</sup>). A razão de intensidade do GORT é  $I_D/I_G = 0,82$ , o valor ainda é mais elevado do que no GORQ. Este tem um tamanho de cristalito de  $L_a = 23$

nm. A distância média entre os defeitos é  $L_D = 13$  nm e a densidade de defeitos é  $N_D = 176 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . A densidade de defeitos no GORT é maior do que no GORQ, e esse resultado é possivelmente devido ao fato que no processo químico com a hidrazina, a grande quantidade de hidrogênio reage com os grupos funcionais do GO removendo mais grupos oxigenados. A Figura 3.13 B, mostra o pico D com uma posição totalmente diferente ao pico D do GORQ. A vibração do G mostra uma deconvolução fazendo que seja necessário incluir a vibração D' (Figura 3.13 C). A relação de intensidade dos picos 2D e G do GORT é  $I_G/I_{2D} = 11$ , um valor maior do que o observado no GORQ. A Figura 3.13 D mostra as vibrações características 2D, D+D' e 2D'.

**Figura 3.13.** Espectro Raman do grafeno oxidado reduzido termicamente. A) Os picos característicos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) O pico D. C) Deconvolução do pico G onde é mostrado o pico D'. D) As vibrações 2D, D+D' e 2D'.



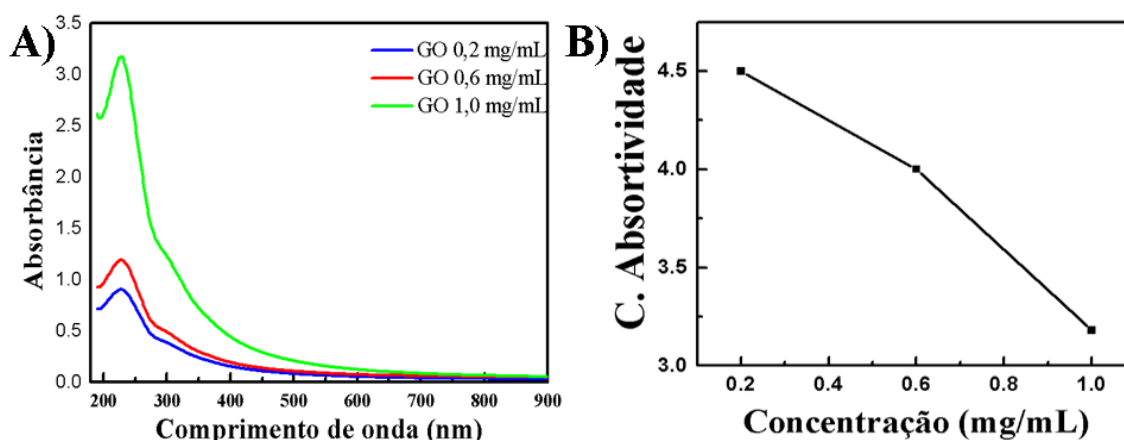
### 3.5. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.

A espectroscopia UV/visível usa luz na faixa do visível ao ultravioleta para excitar transições eletrônicas que podem ser detectadas e associados aos materiais. As medidas foram realizadas no equipamento Carry 5000 spectrophotometer UV-VIS, com uma faixa de 200 nm a 900 nm. As medições foram realizadas em cubetas de quartzo, usando água como solvente para dispersão, todas as amostras foram dispersas em um banho ultrassônico.

#### 3.5.1. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado

As amostras de GO-M foram dispersas em concentrações de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ . Os picos de absorção do GO-M com diferentes concentrações são observados em 229 nm, 228 nm e 228 nm, respectivamente (Figura 3.14 A). A absorbância em 220 nm - 230 nm é característico das transições de pequenos domínios eletrônicos conjugados<sup>129</sup>, devido as ligações carboxílicas<sup>130</sup>, indicativo da presença dos grupos funcionais na rede do carbono<sup>131,132</sup>. A Figura 3.14 B, mostra o coeficiente de absortividade que foi determinado pela lei Beer-Lambert<sup>129</sup>, para as concentrações de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$  do GO-M, sendo de  $3 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $4 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $4,5 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

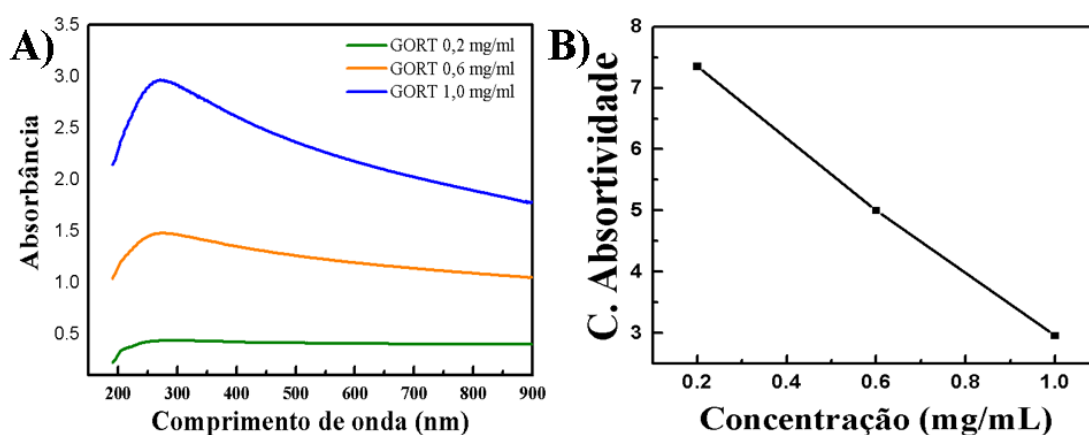
**Figura 3.14.** Espectroscopia UV-VIS do grafeno oxidado. A) O espectro do GO com diferentes concentrações, o comprimento de onda da absorção para todas as amostras é independente da concentração e foi observado em baixas frequências. B) O coeficiente de absortividade para diferentes concentrações do GO.



### 3.5.2. Espectroscopia UV/visível do grafeno oxidado termicamente reduzido.

O GORT foi disperso em água com as mesmas concentrações do GO-M. A Figura 3.15. A mostra o espectro com um pico de absorção em 274 nm, 275 nm e 271 nm para as concentrações de GORT 0,2 mg mL<sup>-1</sup>, 0,6 mg mL<sup>-1</sup>, 1,0 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes picos são identificados como transições dos domínios eletrônicos conjugados<sup>133</sup> dos carbonos aromáticos. A Figura 3.15 B mostra o coeficiente de absorvidade em função da concentração. Os valores obtidos para as amostras de GORT disperso em 1 mg mL<sup>-1</sup> 0,6 mg mL<sup>-1</sup> e 0,2 mg mL<sup>-1</sup> são 3 mL mg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, 5 mL mg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e 7, mL mg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Figura 3.15.** Espectroscopia UV-VIS do reduzido grafeno oxidado. A) O espectro do GOR com diferentes concentrações. O pico de absorbância para todas as amostras é independente da concentração. B) Comportamento da absorbância em função da concentração. C) O coeficiente de absorvidade para diferentes concentrações.



### 3.6. Porosimetria

As áreas superficiais usando os métodos de BET e Langmuir foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 78 K. Para o grafite a área superficial estimada foi 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET) e 11,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Langmuir). No caso do grafeno oxidado reduzido termicamente, os valores de área são de 546 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET) e 615 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Langmuir). Para os nanotubos múltiplas camadas tem áreas de 35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET) e 47 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Langmuir), respectivamente. O grafeno reduzido tem uma área superficial por volta de cinquenta vezes maior do que o grafite e quase dez vezes maior que os nanotubos de carbono.

### 3.7. Conclusões

O processo da obtenção do grafeno oxidado (GO) deste trabalho foi simples, fácil e de baixo custo. Foi introduzida uma pequena modificação no processo de Hummers para obtenção do GO, fazendo que durante o processo os gases liberados fossem condensados ajudando a atenuar a liberação dos gases tóxicos. A síntese de GO mostra que os grupos funcionais podem fornecer propriedades óticas, mostrando uma mudança da cor preta das folhas do grafite a uma cor marrom no GO. Observamos também que os grupos funcionais fazem com que as folhas sejam hidrofílicas, facilitando a dispersão em água. A introdução dos grupos funcionais na superfície do grafite incrementa a distância interplanar de 3,357 Å a 9,6 Å. do GO. Este material é fácil de dispersar em solventes orgânicos e isto facilita a separação das folhas gráficas de carbono para obtenção de poucas camadas. Observamos que a redução do GO com hidrazina dificultava a dispersão em solventes polares, porém a redução térmica a do GO ainda tem uma boa dispersão em solventes polares, fazendo com que esta dispersão de GORT seja apropriada para a formação de filmes finos e formação de membranas de GORT. Observamos também que a diminuição de alguns grupos funcionais no GORT fazem com que a cor mude de marrom a preta, indicativo de uma boa redução. As micrografias de TEM mostra que GORT podem ter duas ou cinco camadas de folhas de carbono, embora a cristalinidade seja baixa. No entanto, se comparado com outros métodos (CVD) o método de obtenção de grafeno neste trabalho é ainda um método fácil, econômico, e factível para a produção de poucas folhas. A procura de um método de redução verde como um maior grau de cristalinidade ainda é um desafio e continua sendo desenvolvido.

---

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO NANOFITAS**

Neste capítulo discutimos os resultados relacionados com as nanofitas de carbono, a partir da abertura dos nanotubos de carbono. Resultados de microscopia eletrônica de varredura nos revelam como os nanotubos são convertidos em fitas, cujo comprimento é em torno de 20  $\mu\text{m}$ , estimamos o número de folhas obtidas nas nanofitas pela técnica de espectroscopia de difração de raios-X. A espectroscopia de absorção no infravermelho permitiu identificar alguns grupos funcionais e como estes variam quando se obtêm as nanofitas oxidadas e analisamos as nanofitas oxidadas usando espectroscopia de absorção no UV-Vis.



#### 4.1. Estrutura e morfologia das nanofitas

Existem diversos tamanhos de nanofitas de carbono (GNRs) e isto depende do processo de síntese. Neste trabalho usamos o processo de exfoliação e abertura de nanotubos de carbono multicamadas (MWCNTs). A Figura 4.1 A mostra uma imagem dos MWCNTs que são nanotubos conglomerados com comprimentos de 1 mm aproximadamente também conhecidos como MWCNTs -“carpet”<sup>134</sup>. Estes nanotubos são fáceis de dispersar e podem perder sua morfologia conglomerada mas o comprimento do nanotubo é mantido. A Figura 4.1 B mostra uma imagem depois do processo da abertura dos MWCNTs, realizado usando um processo de oxidação. A cor preta dos nanotubos muda para marrom um indicativo visual das nanofitas. Quando os nanotubos são abertos formam um filme similar ao grafeno oxidado (GO) e portanto podem ser dispersas facilmente em solventes polares como água (Figura 4.1 C). A dispersão é importante para alguns processos de redução. O processo de redução é importante para recuperar em parte a condutividade e cristalinidade das amostras oxidadas. As GONRs foram reduzidas pelo método químico usando hidrazina. No processo de redução a cor marrom das GONRs muda para preta e o filme auto-reportado que se tinha inicialmente é convertido em pó, uma vez que se tem a redução das nanofitas a dispersão é parcial em solventes polares. A Figura 4.1 D mostra as GNRs dispersas em água observando que o material sedimenta depois de um certo tempo.

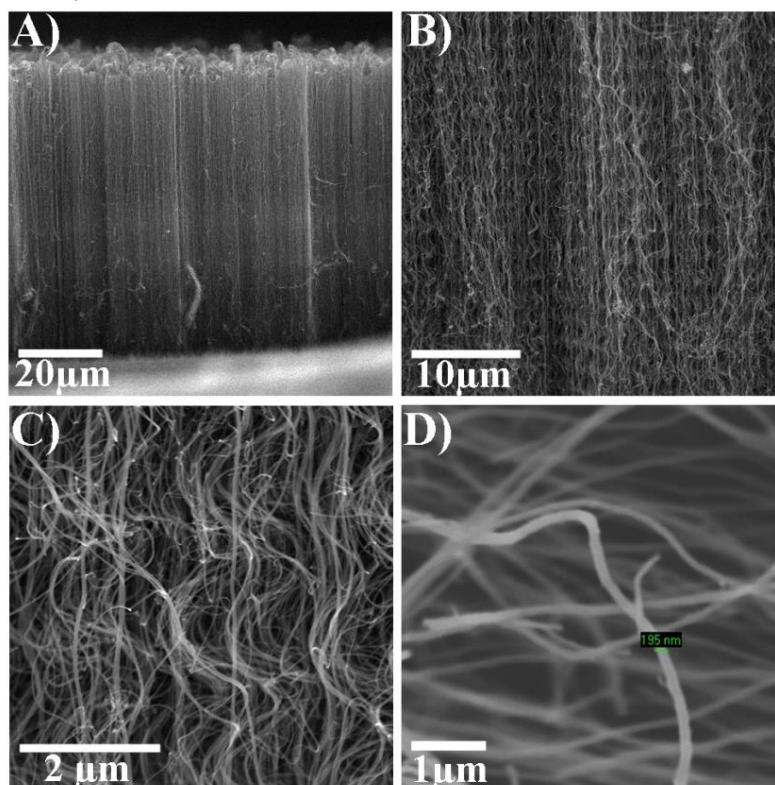
**Figura 4.1.** Imagens dos nanotubos múltiplas camadas e das fitas oxidadas e reduzidas. A) “Carpet” de nanotubos de carbono de multicamadas. B) Nanofitas oxidadas. C) Dispersão das nanofitas oxidadas em água. D) Dispersões de nanofitas reduzidas em água.



#### 4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura do nanotubos de carbono múltiplas camadas

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas com os microscopios Jeol modelo JSM-5900 e XL 30 SFEg, com tensões usadas de 25 kV e 10 kV, respectivamente. Os MWCNTs foram sintetizados pelo o método de deposição química de vapor (CVD). Estes têm comprimentos de 50  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . Na Figura 4.2 A observamos que os MWCNTs com comprimentos de 50  $\mu\text{m}$  totalmente alinhados em forma de “carpet”. A Figura 4.2 B mostra os MWCNTs alinhados verticalmente e estes não são retos, ou seja, cada nanotubo apresenta ondulações. A Figura 4.2 C mostra que as ondulações dos nanotubos não são regulares e também que diâmetro destes são diferentes. Na Figura 4.2 D observamos um nanotubo de carbono com diâmetro de 195 nm, os nanotubos apresentam diâmetros entre 50 - 200 nm. O tipo de nanotubos usado para síntese das nanofitas é de importância fundamental devido ao fato que o processo de abertura varia de acordo com o diâmetro e o comprimento do nanotubo.

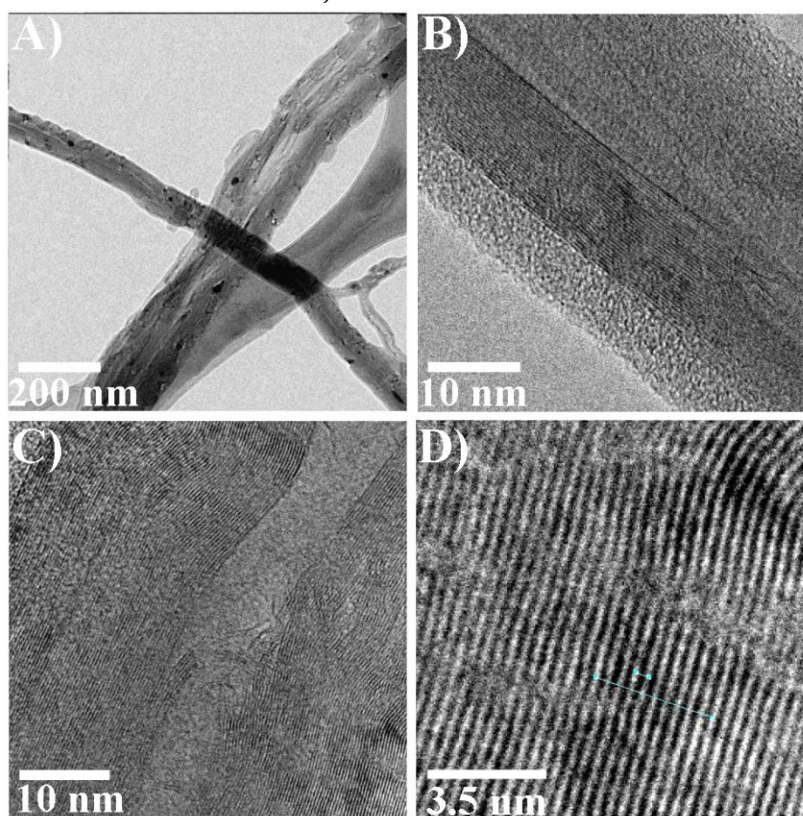
**Figura 4.2.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanotubos de carbono múltiplas camadas (MWCNTs). A) “Carpet” de nanotubos de carbono. B) Ondulações dos MWCNTs C) MWCNTs com diferentes ondulações e diâmetros. D) Nanotubo de carbono com diâmetro de 195 nm.



#### 4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de múltiplas camadas

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanotubos múltiplas camadas foram obtidas com o microscópio Jeol 2010 operando com o catodo de hexaboreto de lantânio. A quantidade de grupos funcionais presentes na rede dos nanotubos vai definir a abertura e o diâmetro do tubo também, devido ao fato que diâmetros maiores precisam de maior quantidade de oxidantes<sup>135</sup>. A Figura 4.3 mostra as imagens da TEM dos MWCNTs que confirmam os diâmetros de  $\sim 50 - 200$  nm observados anteriormente nas imagens do SEM. Na Figura 4.3 A observamos três nanotubos com diâmetros de 200 nm, 100 nm, 50 nm, indicando que a amostra possui uma distribuição de diâmetros diferentes. Na Figura 4.3 B observamos um nanotubo com diâmetro de 35 nm e este tem aproximadamente 32 camadas. A Figura 4.3 C mostra o MWCNTs com um diâmetro de 60 nm e aproximadamente 71 camadas. A Figura 4.3 D mostra as camadas do nanotubo, onde aproximadamente tem uma distância interplanar entre camadas é 0,35 nm. Esta distância está relacionada com a distância interplanar das folhas do grafite.

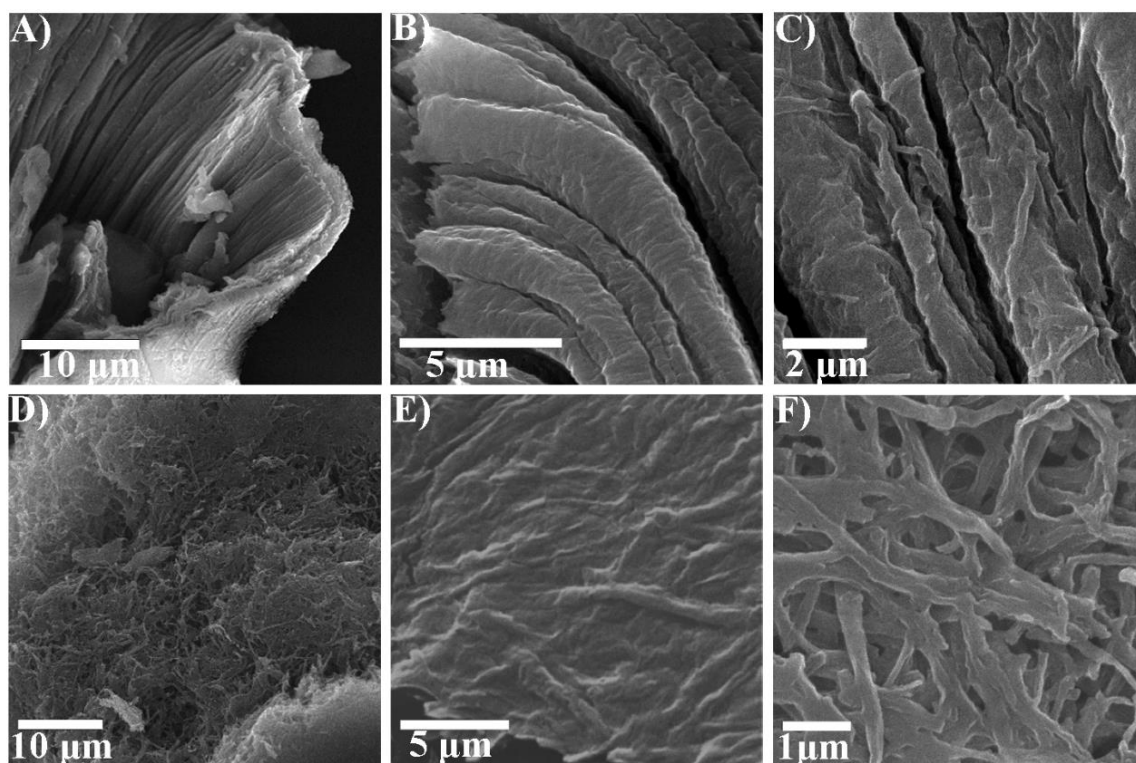
**Figura 4.3.** Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanotubos de carbono múltiplas camadas (MWCNTs). A) MWCNTs com diferentes diâmetros. B) Mostra a parede do MWCNT com largura de 11 nm. C) Mostra um MWCNT com largura da parede de 25 nm. As alterações das larguras da parede dos MWCNTs esta relacionada com o diâmetro do nanotubo. D) A distância das camadas do MWCNT é de 0,35 nm.



#### 4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas oxidadas

As imagens SEM das nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas foram obtidas com os microscópios Shimadzu modelo SS-550 e Jeol JSM-6390, com tensões usadas de 25 kV e 10 kV, respectivamente. As nanofitas de carbono oxidadas (GONRs) são obtidas a partir da oxidação dos MWCNTs, através da introdução de grupos funcionais na rede dos nanotubos<sup>136</sup>. Estes quebram as ligações de C-C da rede e abrem os nanotubos para obtenção das nanofitas<sup>136; 137</sup>. Na Figura 4.4 A observamos as GONRs alinhadas formando um filme e isto pode ser devido ao fato que os MWCNTs que foram abertos eram alinhados o que faz com que esta morfologia permaneça nas nanofitas. A Figura 4.4 B mostra o filme das nanofitas que esta formada por conglomerados na forma de tipo cordas alinhadas (Figura 4.4 C). Os conglomerados das nanofitas podem ter comprimentos de aproximadamente 10-30  $\mu\text{m}$  e os diâmetros dos conglomerados das nanofitas são de 1-2  $\mu\text{m}$ .

**Figura 4.4.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanofitas oxidadas. A) Nanofitas oxidadas formando cordas. B) Cordas formadas pelas nanofitas com comprimentos de 10  $\mu\text{m}$  e largura de 2  $\mu\text{m}$ . C) Mostra as nanofitas oxidadas enrolando as cordas. D) Conglomerados de nanofitas oxidadas. E) Alguns conglomerados tem forma de folhas e não apresentam a forma de cordas. F) As folhas estão formadas por nanofitas em forma aleatória.



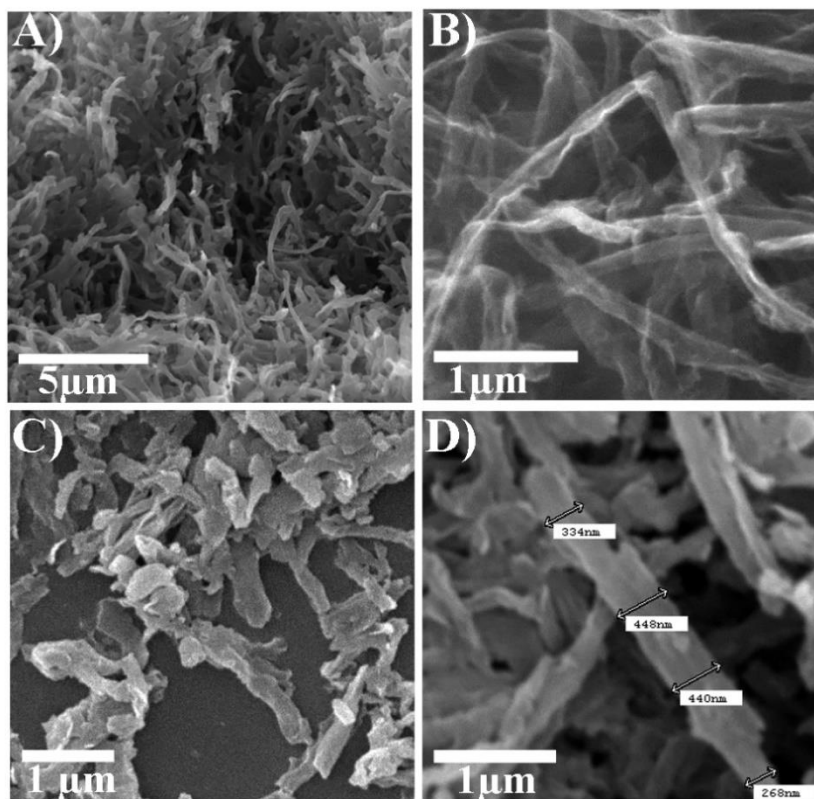
A Figura 4.4 D mostra que as GONRs podem também apresentar conglomerados não alinhados. A Figura 4.4 E mostra as GONRs em forma de filme liso e é similar à membrana de grafeno oxidado. O filme é formado pelas fitas ou pequenos pedaços de nanofitas, mas estas não estão enroladas como o caso das cordas. A Figura 4.4 F mostra que o filme das GONRs é composto por fitas sem algum tipo de ordem. As nanofitas em forma de corda ou nanofitas em forma de filme não apresenta uma orientação preferencial e estas formam a nanoestrutura de maneira aleatória.

#### **4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas reduzidas**

As nanofitas da mesma maneira que o grafeno oxidado (GO) perde propriedades eletrônicas por que se produz desordem na rede do carbono. Portanto, elas precisam ser reduzidas para minimizar as perdas eletrônicas e remover grupos funcionais, que introduzem desordem na rede das nanofitas. O processo usado para redução das GONRs é através do método químico usando hidrazina, obtendo um pó preto de nanofitas reduzidas (GNRs). As nanofitas depois da redução tem uma morfologia em pó, não formam grandes conglomerados e estas apresentam pouca dispersabilidade em água como é mostrado na Figura 4.5 A . As GNRs ainda depois da redução mantem uma estrutura aleatória. A Figura 4.5 B mostra as GNRs quase transparentes e isto pode ser devido ao fato que algumas nanofitas são esfoliadas e o número de folhas decresce. Estas mantem os comprimentos das GONRs de  $\geq 5 \mu\text{m}$  e possivelmente uma espessuras de  $\leq 17 \text{ nm}$ . A Figura 4.5 C mostra que existem algumas GNRs com comprimentos de  $1 \mu\text{m}$ , possivelmente é devido no processo do banho ultrassônico que quebram as nanofitas reduzindo o comprimento. A Figura 4.5. D mostra a largura de uma nanofita, esta é diferente ao longo do comprimento com valores variando 200 – 450 nm podem ser devidos que na abertura irregular dos MWCNTs.



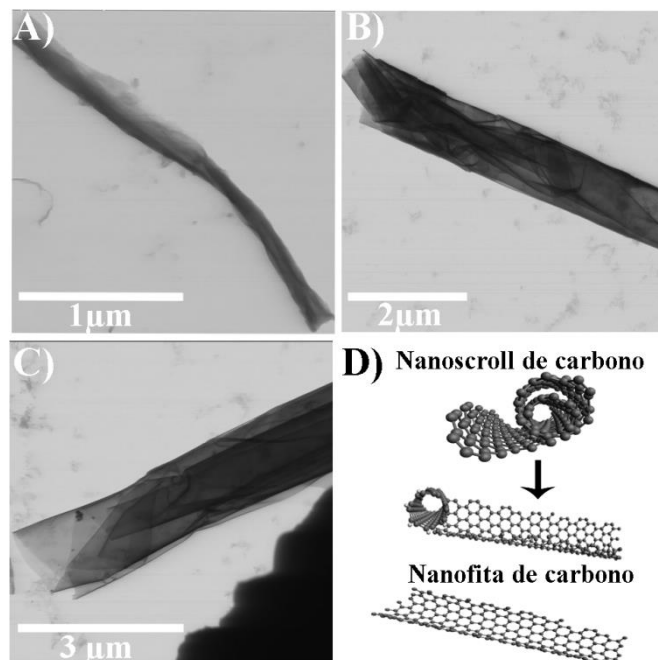
**Figura 4.5.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanofitas reduzidas. A) As nanofitas reduzidas não formam conglomerados de nanofitas. B) As nanofitas reduzidas aparentam ter menor número de folhas e são transparentes ao feixe. C) Mostra a existência de pequenos pedaços de nanofitas de comprimentos de 1  $\mu\text{m}$ . D) As nanofitas têm diferentes comprimentos desde 200 nm a 400 nm.



#### 4.1.5. Microscopia de transmissão eletrônica de varredura das reduzidas nanofitas

As imagens de microscopia de transmissão eletrônica de varredura (STEM) foram obtidas com Hitachi Scanning Electron Microscope modelo SU8030, com tensão de 20 kV. A Figura 4.6 A, mostra uma nanofita com comprimento de 3,5  $\mu\text{m}$  e largura de 150 nm. Os comprimentos das GNRs são diferentes, com uma distribuição de comprimentos entre 5-10  $\mu\text{m}$  e larguras de centos de nanômetros. A Figura 4.6 B mostra uma nanofita com comprimento  $\leq 2 \mu\text{m}$ . Esta apresenta a morfologia tipo “nanoscroll”<sup>138</sup> devido à morfologia inicial dos MWCNTs possivelmente tipo “scrolls”<sup>139; 140</sup>, embora que na Figura 4.3, é difícil de distinguir a morfologia tipo scroll do MWCNTs. A Figura 4.6 C confirma a estrutura tipo “nanoscroll”. Porém na abertura dos MWCNTs com morfologia “scrolls” obtêm-se GNRs “scrolls” com folhas com comprimentos maiores do que as GNRs com abertura de MWCNTs concêntricos. A Figura 4.6 D mostra o esquema de uma GNRs “scroll” e como pode ser desenrolado para obtenção de grafeno<sup>139; 140</sup>.

**Figura 4.6.** Imagens de microscopia de transmissão eletrônica de varredura das nanofitas reduzidas. A) Nanofita de carbono reduzida. B) Nanofita de carbono reduzida tipo “scroll”. C) Nanofita “scroll” com morfologia tipo grafeno, isto é devido que o comprimento da folha de carbono tem possivelmente largura de micras tornando-se nano grafeno . D) Esquema da nanofita “scroll” para formação de nanofita ou grafeno.



#### 4.2. Difração de raios-X dos nanotubos múltiplas camadas, nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas

A análise de difração de raios-X foi realizada pelo método de pó. Utilizou-se o difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5° a 70° com passos de 0,02 e tempo de aquisição de 1,0 segundo por passo. O difratograma dos MWCNTs é mostrado na Figura 4.7 A onde observamos os planos (002), (100), (101), (004)<sup>141</sup> que são picos característicos dos MWCNTs correspondentes à rede hexagonal do carbono<sup>142,143</sup>. A largura do pico referente ao plano (004) é em torno de 30% maior do que o pico do plano (002)<sup>144</sup>. A distância interplanar ( $L_c$ ) estimado a partir de difração de raios-x dos MWCNTs é 3,4 Å, valor similar ao obtido através de TEM. O valor de  $L_c$  relatado é de 3,4 – 3,9 Å sendo maior à medida que o diâmetro do nanotubo<sup>145</sup>. De acordo com a equação 2.1, a espessura ( $D_{MWCNT}$ ) no plano ao longo do eixo “c” é de 10 nm, similar à parede do MWCNTs da Figura 4.3 B estimado a partir do SEM. Com a equação 2.2 proposta por “Huh” obtemos o número de folhas ( $N_L$ ) dos MWCNTs com 29 folhas. O tamanho do

cristal do plano basal da rede hexagonal ( $L_a$ ) dos MWCNTs é 4 nm. A Tabela 4.1 mostra os valores de MWCNTs. A Figura 4.7 B mostra o difratograma de raios-x das nanofitas oxidadas GONRs, observamos que o plano (002) muda para ângulos pequenos com um deslocamento de  $17,5^\circ$ , devido à intercalação de grupos funcionais presentes na rede das nanofitas. O valor de  $L_c$  também muda para um valor de  $10 \text{ \AA}$ . A espessura das GONRs ( $D_{\text{GONRs}}$ ) é de  $41,5 \text{ \AA}$  e o número de folhas  $N_L = 4$ . A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos no difratograma das GONRs. A figura 4.7 C mostra o difratograma das nanofitas reduzidas onde os planos (002) e (100) são observados. No plano (002) possivelmente existem dois tipos de amostras com diferentes espessuras, devido que no difratograma de raios-x observamos dois picos no plano (002). Analisamos o pico que é mais visível sendo que  $L_c = 3,5 \text{ \AA}$ , similar a distância dos MWCNTs. O valor de  $L_c$  decresce conforme os grupos funcionais são removidos das folhas do carbono<sup>58,97</sup>. A espessura das GNRs é de  $7,3 \text{ \AA}$  e corresponde aproximadamente a duas camadas. É difícil relacionar o número de camadas com as imagens de STEM devido ao fato que as nanofitas mostradas são “scroll”. O tamanho do cristalito no plano basal das GNRs é de  $2,5 \text{ nm}$ . O  $L_a$  do GNRs é a metade do  $L_a$  dos MWCNTs. A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos do difratograma de raios-x das GNRs. Na Figura 4.7 D comparamos o plano (002) com a transformação de MWCNTs a GNRs. No caso dos MWCNTs, o ângulo do pico observado está no valor similar ao relatado para os MWCNTs com diâmetros  $\leq 10 \text{ nm}$ <sup>145</sup>. O difratograma da Figura 4.7 D (linha amarela) mostra como a separação das folhas geram um deslocamento no plano (002). Posteriormente quando as GONRs são reduzidas com hidrazina, alguns grupos funcionais são removidos e as forças de atração de Van der Waals atraem as folhas e decresce a distância  $L_c$  referente ao plano (002) como é mostrado na Figura 4.7 D (linha azul).

**Tabela 4.1.** Valores obtidos a partir do difratograma de raios-x do MWCNTs.

| $2\theta$ ( $^\circ$ ) | $N_L$      | $L_c$ ( $\text{\AA}$ ) |
|------------------------|------------|------------------------|
| $26 \pm 0,1$           | $29 \pm 1$ | 3,4                    |

**Tabela 4.2.** Valores obtidos a partir do difratograma de raios-x das nanofitas oxidadas.

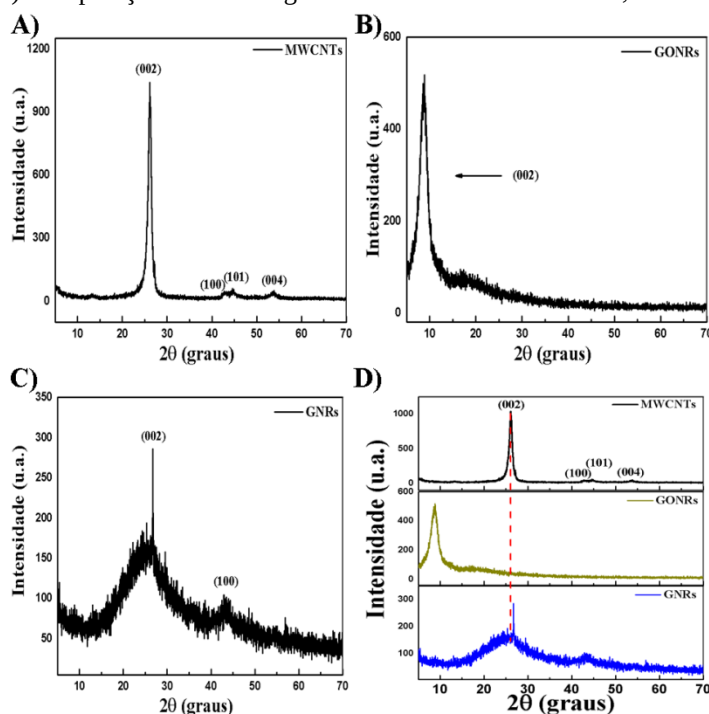
| $2\theta$ ( $^\circ$ ) | $L_c$ ( $\text{\AA}$ ) | $L_a$ ( $\text{\AA}$ ) | $N_L$     |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|
| $8,7 \pm 0,1$          | $10 \pm 0,2$           | ---                    | $4 \pm 1$ |

**Tabela 4.3.** Valores obtidos a partir do difratograma de raios-x das reduzidas nanofitas.

| $2\theta$ ( $^\circ$ ) | $L_c$ ( $\text{\AA}$ ) | $L_a$ ( $\text{\AA}$ ) | $N_L$     |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|
| $25,3 \pm 0,1$         | $3,5 \pm 0,1$          | $25,7 \pm 0,1$         | $2 \pm 1$ |



**Figura 4.7.** Difração de raios-X. A) Nanotubos de múltiplas camadas mostrando os picos dos planos (002), (100), (101), (004). B) Nanofitas oxidadas mostra o pico do plano (002) com o deslocamento de  $17^\circ$  para ângulos pequenos. C) Nanofitas reduzidas o pico do plano (002) retorna a  $\sim 26^\circ$ , o ângulo característico da rede hexagonal das folhas. D) Comparação dos difratogramas das amostras MWCNTs, GONRs e GNRs.



### 4.3. Espectroscopia da transformada de Fourier no infravermelho, dos nanotubos múltiplas camadas, nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas

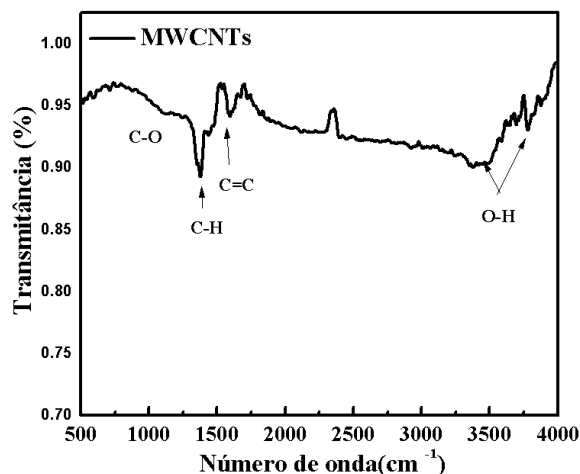
A espectroscopia no infravermelho permitem observar os modos de vibração das amostras do MWCNTs, GONRs e GNRs. A análise foi realizada utilizando um espectrômetro Bruker modelo IFS-66. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr colocando aproximadamente 0,1 mg a 0,2 mg.

#### 4.3.1. Espectro infravermelho dos nanotubos múltiplas camadas

A Figura 4.8 mostra o espectro dos MWCNTs com umas pequenas vibrações nos  $3780$  e  $3430\text{ cm}^{-1}$  sendo características da ligação do estiramento da hidroxila (O-H). Esta vibração é devido à absorção da água presente pastilha de KBr<sup>135</sup>, devido ao fato que o sinal é fraco. O sinal observado em  $2220\text{ cm}^{-1}$  é fraco, e difícil de distinguir, mas é uma vibração característica das ligações “sp”<sup>112</sup>. Possivelmente não é um sinal dos MWCNTs. O sinal da vibração observado em  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  corresponde à hibridização  $sp^2$  das ligações do  $C=C$ <sup>112; 115; 117</sup>. As vibrações observado em  $1444\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  são referenetes às ligações de carbono

e oxigênios, embora que estes mostram os sinais fracos, possivelmente devido a umidade nos MWCNTs ou pouca oxidação superficial. A vibração C-H é covalente do hidrogênio na borda do hexágono do carbono.

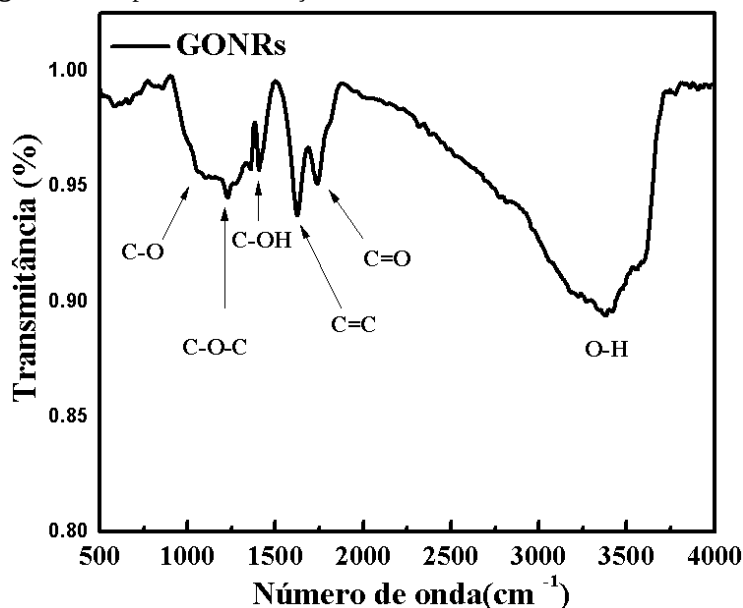
**Figura 4.8.** Espectro de absorção no infravermelho dos nanotubos múltiplas camadas.



#### 4.3.2. Espectro infravermelho das nanofitas oxidadas

A figura 4.9 mostra o espectro das nanofitas oxidadas (GONRs) onde podemos observar a formação dos grupos funcionais. O espectro no infravermelho mostra um aumento das vibrações associadas ao oxigênio. O sinal em  $3330\text{ cm}^{-1}$  é forte e largo ao contrário do sinal observado nos MWCNTs, sendo associado ao estiramento do grupo hidroxila ( $\text{OH}$ )<sup>146</sup>. Estes modos são também indicativos da formação de pontes de hidrogênio que fazem com que as folhas de carbono tenham um incremento na distância interplanar. O sinal de absorção em  $1732\text{ cm}^{-1}$  é associado ao grupo carboxila ( $\text{C=O}$ ) e é correspondente ao alongamento  $\text{C-O} = \text{OH}$ , característico das cetonas<sup>146; 147</sup>. O sinal em  $1621\text{ cm}^{-1}$  é devido a um estiramento no plano, referindo-se a hibridação  $\text{sp}^2$  do carbono. Os estiramentos em  $1414$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$  são sinais característicos do grupo hidroxila ligada à rede do carbono ( $\text{C-OH}$ ) e  $\text{C-O-C}$ , respectivamente. Estas bandas são devidas à presença de cetonas ou epóxido produzidos pelo processo de oxidação<sup>112</sup>. O sinal em  $1024\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos ésteres ou álcoois ( $\text{C-O}$ )<sup>115; 146</sup>, embora que é um sinal fraco e difícil de distinguir. O sinal dos  $\text{C-OH}$  e  $\text{C-O-C}$  podem ser devido a detritos de fragmentos dos GONRs da parede lateral das nanofitas<sup>146</sup>.

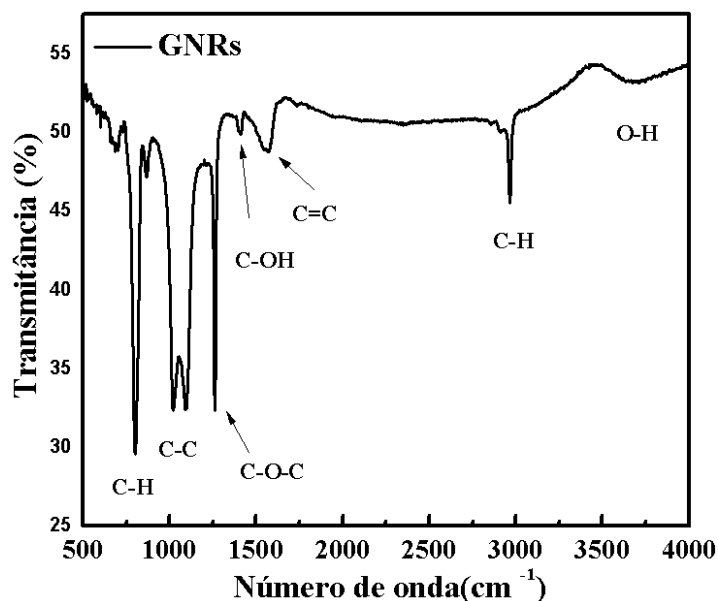
**Figura 4.9.** Espectro de absorção no infravermelho das nanofitas oxidadas.



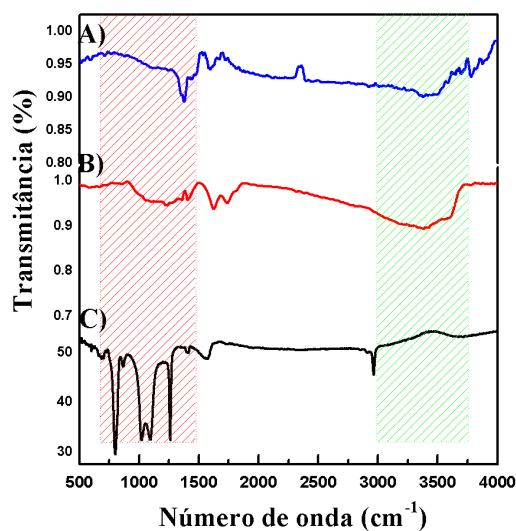
#### 4.3.3. Espectro infravermelho das nanofitas reduzidas

A Figura 4.10 mostra o espectro das GONRs reduzidas com hidrazina. O grupo hidroxila em  $3330\text{ cm}^{-1}$  é reduzido, mostrando um sinal fraco, possivelmente devido à presença de umidade. Alguns grupos funcionais formados pelo grupo hidroxila também são eliminados ou reduzidos. Os sinais observados em  $2964$  e  $809\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações  $\text{C}=\text{CH}_2$  no plano e  $\text{C-H}$  fora do plano, respectivamente<sup>112; 148</sup>, ambos provenientes do grupo metila dos resíduos da hidrazina. O sinal ampliada em  $1570\text{ cm}^{-1}$  é característica da hibridação  $\text{sp}^2$  do  $\text{C}=\text{C}$ . Os sinais  $1410\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  são vibrações do  $\text{C-OH}$ ,  $\text{C-O-C}$  e  $\text{C-O}$ , respectivamente<sup>92; 148</sup>, sendo possivelmente derivadas das bordas das nanofitas e os resíduos de detritos de fragmentos de nanofitas. O grafeno reduzido tem menos bordas do que as nanofitas, o que possivelmente faça ter um incremento no sinal dos oxigênios, devido ao fato que as bordas reagem com facilidade ao oxigênio. O sinal observado em  $1000\text{ cm}^{-1}$  é devido a interação das forças de Van Der Waals<sup>112; 117</sup>.

**Figura 4.10.** Espectro de absorção no infravermelho das nanofitas reduzidas.



**Figura 4.11.** Espectro de absorção no infravermelho dos MWCNTs-GNRs. A) Nanotubos de carbono múltiplas camadas. B) Nanofitas oxidadas. C) Nanofitas reduzidas. A faixa verde ( $\sim 3000 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) mostra o grupo OH. O qual é indicativo do processo de oxidação dos MWCNTs para obtenção de GONRs. A faixa vermelha ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1} - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) indica a vibração do C=C e grupos funcionais do oxigênio. O GNRs apresenta um incremento em grupos funcionais carboxilas devido ao incremento das bordas, embora que o grupo OH seja removido em sua totalidade é indicativo de uma boa redução.



Os espectros de absorção infravermelho comparados MWCNTs com as nanofitas oxidadas e reduzidas são mostrados na Figura 4.11. O espectro dos MWCNTs mostra vibrações de sinais de grupos funcionais com oxigênio, devido possivelmente a absorção de

umidade dos nanotubos (Figura 4.11 A). Depois do processo de oxidação e abertura dos MWCNNTs incrementa-se os grupos funcionais e o sinal do grupo hidroxila é mais forte (Figura 4.11 B), sendo um indicativo da formação de epóxidos, carboxilas, e outros grupos funcionais na rede das GONRs. Na Figura 4.11 C mostra as GNRs tem uma vibração referente as ligações da hibridação  $sp^2$  e eliminação de grupo hidroxila e seus derivados. Ainda é possível observar presença de outros grupos funcionais (C-OH, C-O-C e C-O) devido às bordas e detritos de fragmentos de folhas de GNRs.

#### 4.4. Espectroscopia Raman da obtenção das nanofitas de carbono

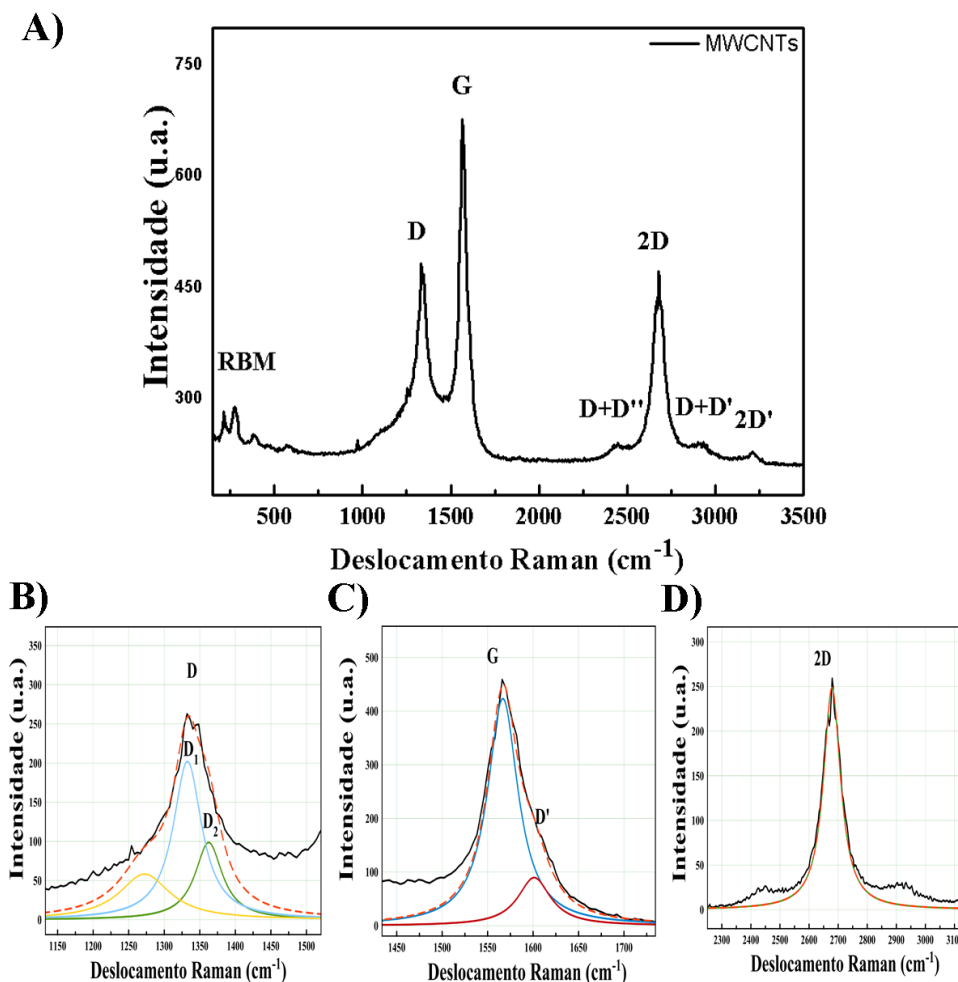
As amostras foram medidas no espectrômetro Raman Jobin-Yvon T6400 equipado com o microscópio Olympus. Cada espectro foi obtido com 10 acumulações de 30s. Todas as medidas foram realizadas com uma lente de 100x, uma grade de 600g/mm e uma potência bem baixa (menor que 0,5 mW), para evitar o superaquecimento das amostras. O comprimento de onda utilizado foi de 532nm.

##### 4.4.1. Espectroscopia Raman dos nanotubos múltiplas camadas

A Figura 4.12 A mostra o espectro Raman dos nanotubos múltiplas camadas (MWCNTs). O espectro tem o modo de expansão e contração radial (RBM). Os picos do são observados em  $210\text{ cm}^{-1}$ ,  $270\text{ cm}^{-1}$ ,  $390\text{ cm}^{-1}$  e  $590\text{ cm}^{-1}$ . Os modos  $100\text{ cm}^{-1} \geq 250\text{ cm}^{-1}$  são característicos dos nanotubos de carbono de simples camadas (SWCNTs) e nanotubos de dupla camada (DWCNTs) com diâmetros de  $\geq 1\text{ nm}$ <sup>149; 150; 151</sup>, o que indica que amostra tem dois tipos diferentes de nanotubos SWCNTs e MWCNTs<sup>151</sup>. Os sinais com frequências baixas em  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $690\text{ cm}^{-1}$ ,  $870\text{ cm}^{-1}$  correspondem a estruturas de nanotubos de carbono “scroll”<sup>152</sup>. Esta dispersão dos fônones em baixas frequências dos MWCNTs aparece devido à curvatura das estruturas tipo “scroll”<sup>153,154</sup>. Portanto, a estrutura dos MWCNTs “scroll” possivelmente também esta na amostra sintetizada de MWCNTs usados para obtenção das nanofitas<sup>135; 150</sup> e a mistura das estruturas dos MWCNTs sintetizados pode contribuir para obtenção das nanofitas “scroll”<sup>155</sup> como mostra as imagens de SEM da Figura 4.6. O espectro dos MWCNTs mostra o pico D ( $\sim 1336\text{ cm}^{-1}$ ), o pico G ( $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ ), o pico D+D’ ( $\sim 2444\text{ cm}^{-1}$ ), o pico 2D ( $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$ ), o pico D + D’ ( $\sim 2926\text{ cm}^{-1}$ ) e o pico 2D’ ( $\sim 3210\text{ cm}^{-1}$ ). A proporção de intensidades dos picos G e D nos oferecem informação da cristalinidade dos MWCNTs, e esta é  $I_D / I_G = 0,6$

indicativo de uma alta cristalinidade. Com a relação de intensidades  $I_D/I_G$  podemos determinar o tamanho do cristal do plano basal ( $L_a$ )<sup>118, 104</sup> pela equação reportada por Cançado e colaboradores<sup>104</sup>. Os MWCNTs usados neste trabalho tem o  $L_a = 31$  nm. Determinamos a distância entre defeitos  $L_D$  e a densidade de defeitos  $N_D$  de acordo com as equações reportadas por Ferrari e colaboradores<sup>106; 117</sup>. Nesta amostra  $L_D = 15$  nm e  $N_D = 129 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . A densidade de defeitos e a distância nos MWCNTs é devido a sua geometria<sup>156</sup>, o que possivelmente apesar de ter uma baixa relação de proporção de intensidades  $I_D/I_G$  e ter elevada cristalinidade, os valores de  $L_D$  e  $N_D$  são possivelmente relacionados com a topologia de pentágonos e heptágonos fornecem a curvatura dos nanotubos dos MWCNTs<sup>157</sup>. A Figura 4.12 B, mostra o pico D, este tem duas deconvoluções  $D_1$  ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $D_2$  ( $1362 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>117</sup>. Estas deconvoluções são similares as do grafite, embora que a distância de deslocamento destas é  $30 \text{ cm}^{-1}$ , muito maior do que a predita para o grafite<sup>118</sup>. A Figura 4.12 C mostra o pico G menos longo e mais intenso do que o pico D, um indicativo de cristalinidade na estrutura. A Figura 4.12 D mostra o pico 2D tem uma frequência Raman de duas vezes o valor da frequência do pico D<sup>117</sup> ( $2 \times D = 2672 \text{ cm}^{-1}$ ). O pico 2D tem uma posição e forma fina similar a pico característico do grafeno de uma única folha, sua intensidade seja menor que a intensidade do pico G. A relação de proporção da intensidade do pico 2D e G nos permite determinar o número de folhas no grafeno ( $N_L$ )<sup>124, 107; 157</sup>. O  $I_G/I_{2D} = 1,8$ . O que corresponde a um número de  $\sim 23$  a 30 folhas<sup>107; 120</sup>, concordando este valor com as medidas de DRX e TEM dos MWCNTs.

**Figura 4.12.** Espectro Raman dos nanotubos múltiplas camadas excitadas com comprimento de onda 532 nm. A) Os picos característicos dos MWCNTs. B) Deconvolução do pico D ( $D_1$  e  $D_2$ ). C) O pico G com a deconvolução do pico  $D'$ , devido a largura grande. D) Mostra o pico 2D é intenso e fino similar ao grafeno, os picos  $D+D''$  e  $D+D'$  são caraterísticos da presença de defeitos na rede do carbono.



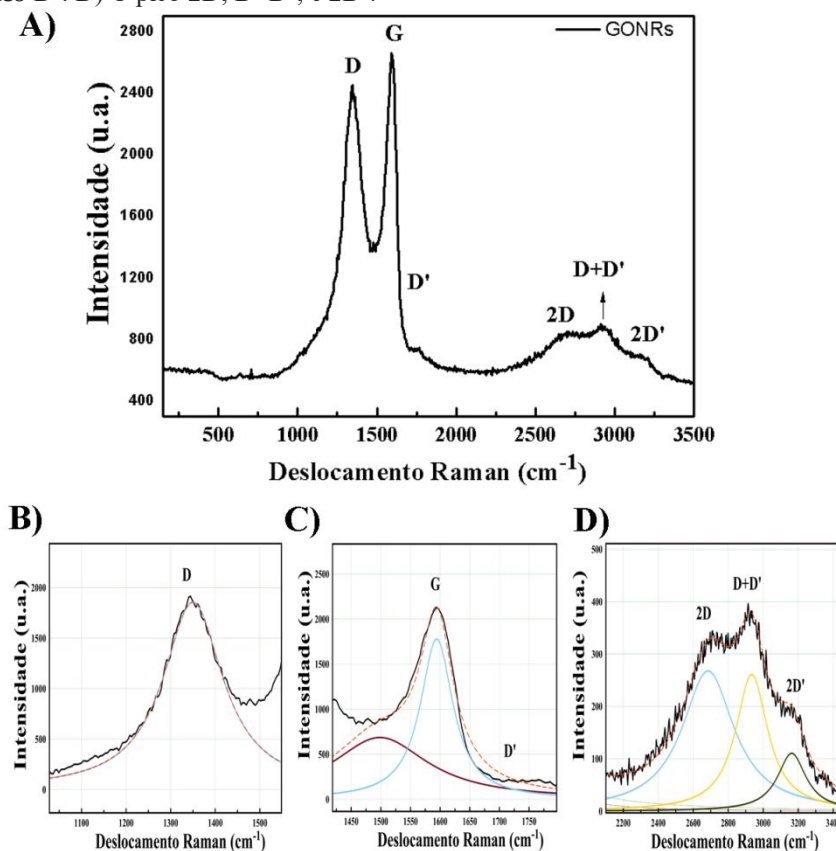
#### 4.4.2. Espectroscopia Raman das nanofitas oxidadas

A Figura 4.13 mostra o espectro Raman das nanofitas oxidadas (GONRs). O espectro não mostra as frequências dos modos de expansão e contração radial característico dos SWCNTs. Indicativo da mudança da estrutura do nanotubos de carbono. A Figura 4.13 A, mostra um incremento de intensidade no pico D e uma diminuição do pico 2D. Devido ao processo de oxidação e abertura dos MWCNTs. O que provoca a deformações na rede do carbono, incrementando o número de defeitos e desordem na estrutura das nanofitas. O espectro apresenta os modos de vibração dos picos, D ( $\sim 1350$  cm<sup>-1</sup>), G ( $\sim 1583$  cm<sup>-1</sup>), 2D ( $\sim 2684$  cm<sup>-1</sup>), o pico  $D+D'$  ( $\sim 2934$  cm<sup>-1</sup>) e  $2D'$  ( $\sim 3163$  cm<sup>-1</sup>) e o possivelmente o pico  $D'$  com

uma posição ( $\sim 1755 \text{ cm}^{-1}$ ). O pico G é característico do estiramento C-C característico da  $sp^2$  hibridação<sup>117; 135</sup>. Observamos o deslocamento de  $14 \text{ cm}^{-1}$  dos picos D e G com relação à posição dos picos dos MWCNTs. A proporção de intensidade do GONRs é  $I_D/I_G = 0,9$  o que sugere um acrescentamento na desordem da rede do carbono, devido à introdução dos grupos funcionais no plano basal das nanofitas e possível oxidação na borda. O tamanho de cristalito é  $L_a = 21 \text{ nm}$ . A alteração do  $L_a$  dos MWCNTs e GONRs é de  $10 \text{ nm}$ . Sugerindo a mudança dos MWCNTs esta mudança pode ser devido a fato da abertura formando dominós cristalinos. Porém a quantificação dos defeitos e a distância dos defeitos pode ser acrescentado. A distância entre defeitos das GONRs é  $L_D = 13 \text{ nm}$  e a densidade de defeitos é  $N_D = 194 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Portanto, comparado com os MWCNTs o tamanho do cristalito foi diminuído e acrescentado à densidade de defeitos. A Figura 4.13 B, mostra o pico D do GONRs, possivelmente a largura é menor comparada com dos MWCNTs, devido que não apresenta deconvolução. A Figura 4.13 C, mostra o pico G e a presença do possível pico D'. Sendo característico da vibração de segundo ordem e porém é devido à desordem na rede do carbono. Normalmente o pico D' tem uma posição em  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Mas nestas GONRs o possível pico esta localizado em  $1755 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 4.13 D, mostra os picos D+D', 2D' possivelmente estes estão presentes nas GONRs devido ao desordem. O pico 2D tem notavelmente uma diminuição o que dificulta o caracterização das propriedades, possivelmente pelo incremento do defeitos<sup>158</sup>. Recentes estudos do espectro Raman das nanofitas atribuem a intensidade do pico 2D a orientação da polarização de excitação do laser, devido ao "staging" e orientação das bordas das nanofitas<sup>126</sup>. Embora que, a presença de grupos funcionais incrementam o desordem e o número de defeitos na rede. Isto é da mesma forma que acontece no grafeno oxidado, pelo o processo de oxidação para quebrar os MWCNTs. A relação de intensidade do pico 2D e G das GONRs é  $I_G/I_{2D} = 6,3$ . Sendo que a intensidade do pico 2D é pequena comparada os MWCNTs, devido a grande quantidade de grupos funcionais presente no plano basal e a borda do GONRs. Na Tabela 4.5. mostra os valores dos picos do espectro Raman do GONRs.



**Figura 4.13.** Espectro Raman das nanofitas oxidadas com comprimento de onda 532 nm. A) mostra os picos principais e os picos D+D', 2D' e 2D'. B) O pico D, este não apresenta uma deconvolução como nos MWCNTs C) O pico G e pico D'. D) O pico 2D, D+D', e 2D'.



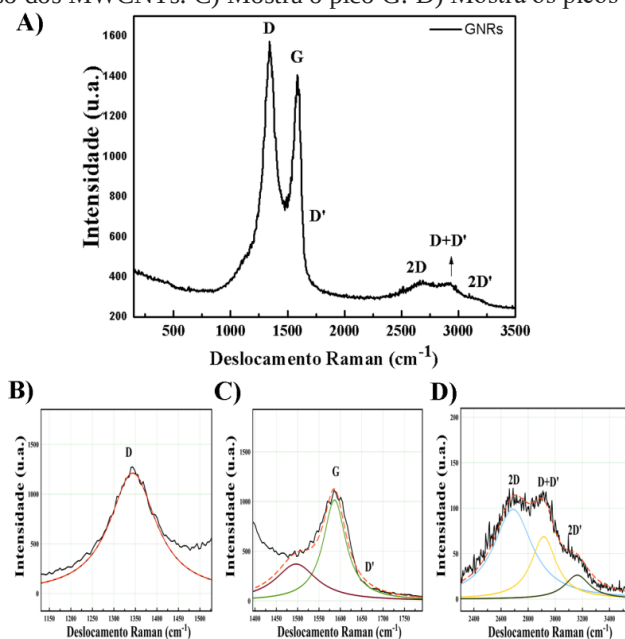
#### 4.4.3. Espectroscopia Raman das nanofitas reduzidos

O espectro Raman das nanofitas reduzidas (GNRs) é mostrado na Figura 4.14. O processo de redução foi quimicamente, similar ao reduzido do grafeno oxidado. Este processo é para ter a perda e remoção de alguns grupos funcionais. A Figura 4.14 A, mostra os modos de vibração dos picos D ( $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1669 \text{ cm}^{-1}$ ), pico 2D ( $\sim 2702 \text{ cm}^{-1}$ ), o pico D+D' ( $\sim 2914 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $\sim 3161 \text{ cm}^{-1}$ ). O pico D tem um incremento na intensidade e é maior do que o pico G. Possivelmente a formação de diferentes domínios cristalinos nas GNRs. Além disso, o pico D é mais intenso do que GONRs e MWCNTs, embora que, não é pelo incremento da oxidação das nanofitas. Mas possivelmente ao incremento de oxigênio nas bordas das nanofitas e a deformação da rede das nanofitas<sup>158</sup>.

A proporção de intensidade do GNRs é  $I_D/I_G = 1,1$ , o processo de redução remove alguns grupos funcionais tais como os hidroxilas, mas a desordem na rede foi incrementada,

possivelmente ao incremento dos oxigênios na borda da rede, o que pode ser confirmado no espectro infravermelho com as vibrações C-O-C e C-O que são mais intensas do que no GONRs. O tamanho de cristalito é  $L_a = 17$  nm, a distância de defeitos é  $L_D = 12$  nm e a densidade de defeitos é  $N_D = 238 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . O tamanho do cristal foi diminuindo conforme se obtêm as GNRs e a distância  $L_D$  e densidade de defeitos foi acrescentada. Possivelmente o processo da redução química nas nanofitas tem se um comportamento diferente ao processo da redução do grafeno oxidado. A desordem decresce no GO com a redução, mas no caso das nanofitas a desordem incrementa possivelmente devida que as nanofitas apresentam bordas que interagem com ao sinal no espectro Raman. Pode ser possivelmente melhorada a sinal com um análises de orientação da polarização de excitação do laser no Raman<sup>126; 159</sup>. A Figura 4.14 B, mostra o pico D com uma posição similar as GONRs. Este não tem uma deconvolações significativa como no caso dos MWCNTs. A Figura 4.14 C, mostra o pico G, mostra também o pico G', embora que, a sinal é mais fraco do que nas GONRs. A posição dos picos G é similar a posição dos MWCNTs. A Figura 4.14 D, mostra os picos: 2D este é alongado e com uma intensidade baixa, o pico D+D' e 2D'. A relação de intensidade dos picos 2D e G é  $I_G/I_{2D} = 10$ , o valor é demasiado elevado e dificulta determinar o número de folhas, possivelmente é devido ao defeitos da rede que a intensidade do pico 2D é mínima. A tabela 4.6, mostra os valores do espectro Raman das GNRs.

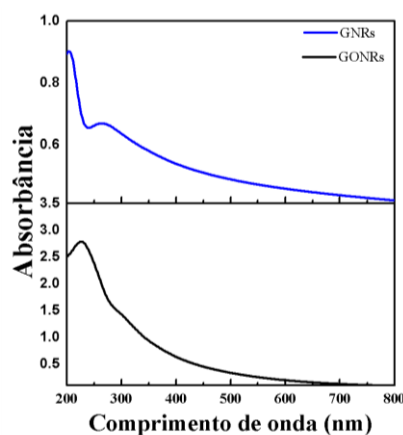
**Figura 4.14.** Espectro Raman das nanofitas reduzidas quimicamente com hidrazina no comprimento de onda 532 nm. A) Mostra os picos característicos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) Mostra o pico D, este não apresenta uma deconvolação como no caso dos MWCNTs. C) Mostra o pico G. D) Mostra os picos 2D, D+D' e 2D'.



#### 4.5.1. Espectroscopia UV/visível das nanofitas oxidadas a nanofitas reduzidas

As amostras de nanofitas oxidadas (GONRs) e nanofitas reduzidas (GNRs) foram dispersas em  $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$ . A Figura 4.15, mostra o espectro das GONRs (linha preta) e o espectro das GNRs (linha azul). As GONRs tem um pico de absorção em 224 nm referente às transições( $n \rightarrow \pi^*$ )<sup>52,129</sup>, característica da absorção dos grupos funcionais. As GNRs tem um pico absorção em 264 nm característico das transições C-C domínios eletrônicos conjugados ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )<sup>133</sup>. Além disso, tem a presença de o pico em 204 nm o que indica que existem grupos C-O possivelmente na borda das nanofitas. O coeficiente de absorvidade para GONRs é  $9,3 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Para GNRs os coeficientes são  $3 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $2,2 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 3.15.** Espectroscopia UV-VIS das nanofitas oxidadas (linha preta) e nanofitas reduzidas (linha azul). A mudança da posição do pico de absorção das GONRs a GNRs é devido à remoção de grupos funcionais.



#### 4.6. Conclusões

As nanofitas foram sintetizadas com nanotubos de carbono com comprimentos de aproximadamente 1 mm o que ajuda a obtenção de nanofitas longas. Obtivemos uma abertura dos CNTs foi do 100%, conseguindo nanofitas em grande escala, com um processo relativamente simples. O processo de síntese para abertura dos CNTs, precisa de reagentes oxidantes fortes, assim, o controle dos reagentes e quantidade de nanotubos, determinará uma abertura total ou parcial dos CNTs. Os MWCNTs estão alinhados assim, no processo da síntese das nanofitas oxidadas permanecem alinhadas também formando tipo cordas. Para o processo de síntese das nanofitas é importante os CNTs usados, devido que estes fornecem a morfologia das nanofitas. As nanofitas oxidadas (GONRs) precisam de uma redução devido que os grupos funcionais que quebram o CNTs podem também estar presentes na superfície da superfície das GONRs. Estes grupos funcionais fazem com que as nanofitas perda cristalinidade e condutividade. O processo da redução foi pelo método químico usando hidrazina, devido que tem bons resultados na redução do GO. De acordo ao difratograma de XRD o número de folhas dos MWCNTs é 29, para as GONRs é 4 e para GNRs 2 mostrando que também existe uma exfoliação durante o processo da síntese das nanofitas. A espectroscopia no infravermelho mostra algumas vibrações dos MWCNTs e como as vibrações são diferentes nas GONRs, com uma sinal forte do hidroxila, característica da oxidação. Posteriormente quando são reduzidas as GONRs observamos a perda dos hidroxilos. A espectroscopia Raman revelou que os MWCNTs usados são de diferentes diâmetros, assim as nanofitas tem diferentes larguras e morfologias. O processo da redução das nanofitas oxidadas, ainda é difícil de explicar devido que a espectroscopia Raman ainda continua mostrando que os defeitos foram acrescentados e possivelmente precisamos de uma medida de espectroscopia de Raman polarizado para obter melhores resultados. A espectroscopia UV-Visível mostra que as GONRs tem transições do C=O e nas GNRs tem um deslocamento para transições C-C, mostrando a redução das nanofitas oxidadas, embora o espectro ainda tem um sinal fraco nas transições C=O, possivelmente seja devido que as bordas das nanofitas são altamente reativas e formem ligações com os oxigênios. Conseguimos obter nanofitas com comprimentos  $\leq 5 \mu\text{m}$  em grande escala, mas ainda precisamos de outras análises para entender o processo da redução, assim como melhorar o controle da morfologia das nanofitas.

---

---

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

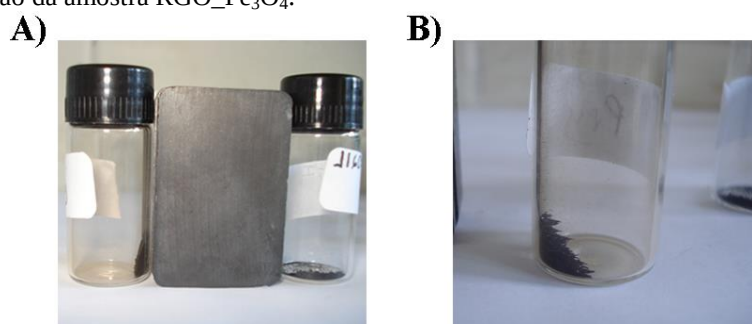
### **GRAFENO OXIDADO REDUZIDO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

O grafeno oxidado reduzido (GOR) tem perda de cristalinidade, devido ao processo de síntese agressivo, fazendo que decresça a condutividade, embora que este tenha passado por um processo de redução. Sabemos que as nanopartículas (metálicas, magnéticas, quantum dots, óxidos de metais) podem prover propriedades óticas, catalíticas, condutoras, entre outras ao GOR. Assim, uma propriedade interessante que fornecem as nanopartículas (NPs) são propriedades magnéticas, sendo as NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de interesse devido ao magnetismo que podem aportar ao GOR. Nesta seção apresentamos os resultados obtidos do decorado do GOR com NPs magnéticas (NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Analisamos a morfologia e o tamanho das NPs, através da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, assim como a caracterização de sua composição e estrutura pelas técnicas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, Raman e infravermelho, e finalmente mostramos que as NPs fornecem ao GOR propriedades superparamagnéticas. O nanocompósito de grafeno com NPs magnéticas pode desenvolver diversas aplicações, como a remoção de corantes na água como foi mostrado neste trabalho.

### 5.1. Estrutura e morfologia do grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.

Para o GOR decorado com NPs usamos o grafeno oxidado (GO), devido que os grupos funcionais presentes na superfície agem como sítios de nucleação para o decorado de nanopartículas. A Figura 5.1 A, mostra a imagem de GOR com NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e sem NPs. Observamos como amostra GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é atraída pelo íman e no caso do GOR não é atraída. A Figura 5.1 B, mostra o GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetizado depois da interação com o íman.

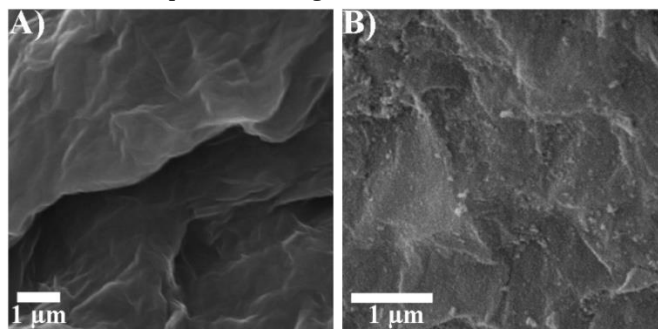
**Figura 5.1.** Imagens das amostras de carbono interagindo com íman. A) GOR com NPs magnéticas e GOR sem NPs. B) Magnetização da amostra RGO\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



#### 5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura do grafeno oxidado reduzido e do grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM), foram obtidas com Jeol modelo JSM-5900, com tensões usadas de 20 kV. A Figura 5.2 A, observa-se o GOR com uma superfície lisa com ondulações e a Figura 5.2 B, exibe o GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com uma superfície granular devido as NPs magnéticas.

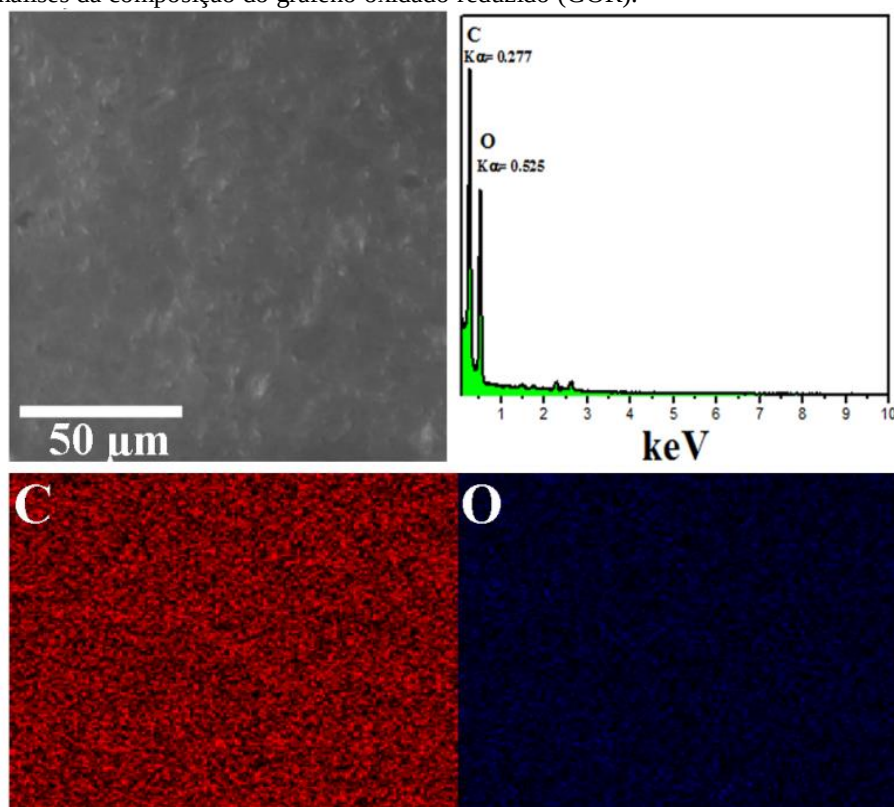
**Figura 5.2.** Microscopia eletrônica de varredura do grafeno reduzido. A) Mostra o RGO sem nanopartículas magnéticas. B) Mostra o RGO com nanopartículas magnéticas.



### 5.1.2. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia do grafeno reduzido e grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.

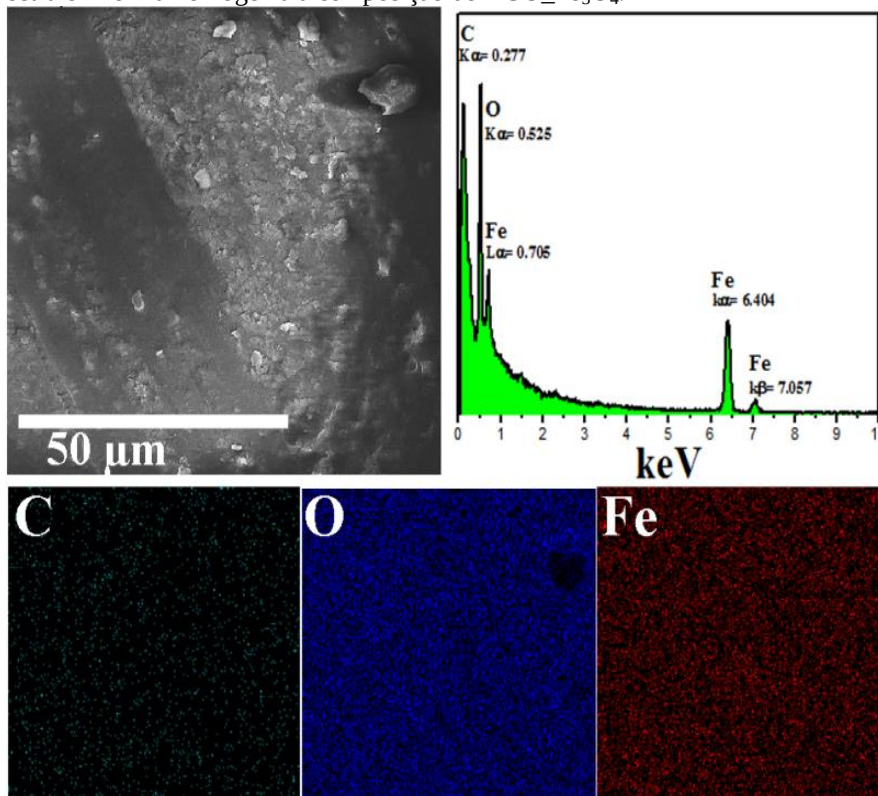
Os espectros e os mapas foram obtidos com microscopia eletrônica de varredura modelo FEI Philips XL30 sFEG, equipado com emax energy modelo EX-250. A Figura 5.3, mostra a imagem da área selecionada para obtenção da composição do GOR. O espectro de EDX mostra o carbono em 0,277 keV e o oxigênio no 0,525 keV, característicos das energias  $K\alpha$ . O sinal do oxigênio pode ser devido á presença de alguns grupos funcionais ainda no GOR. O mapeamento da amostra exibe uma área homogênea de carbono e oxigênio na superfície do GOR.

**Figura 5.3.** Análises da composição do grafeno oxidado reduzido (GOR).



A Figura 5.4 mostra o GOR- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com uma superfície granular devido as NPs, tem o sinal do carbono, do oxigênio e do ferro. Observamos que o sinal do oxigênio acrescenta a intensidade comparado com o sinal do GOR, devido ao incremento do oxido das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Onde o sinal do ferro é 0.705 keV da  $L\alpha$ , 6.404 keV da  $K\alpha$  e 7.057 keV da  $K\beta$  indicativos da presença de NPs magnéticas.

**Figura 5.4.** Imagem do SEM do RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O EDX mostra a sinais do carbono, ferro e oxigênio. O mapeamento mostra em forma homogenia a composição do RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



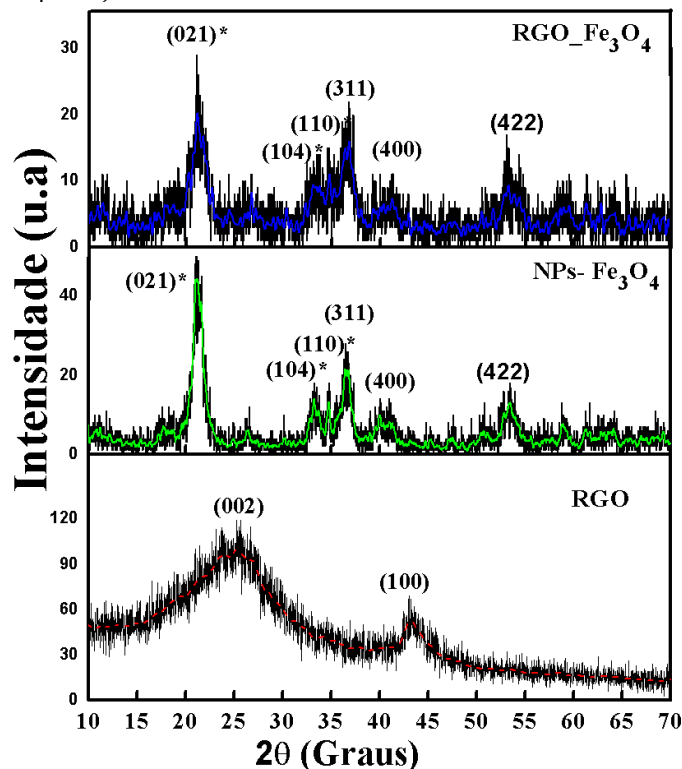
## 5.2. Comparação da difração de raios-X do grafeno reduzido e do grafeno decorado com nanopartículas magnéticas.

A análise de difração de raios-X foi realizada pelo método de pó e utilizou-se o difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha K $\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å. Os difratogramas foram obtidos de 5 a 70° com passos de 0,02/0,01 e tempo de aquisição de 1,0/4,0 s respectivamente. A Figura 5.5 mostra a comparação dos difratogramas de GOR (difratograma vermelho), NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (difratograma verde), e GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (difratograma azul). GOR mostra os picos dos planos (002) e (001) característicos da rede hexagonal do carbono, as NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exibem os planos (311), (400), (422), correspondentes da magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e mostra os planos (021), (104), (110) correspondentes hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença dos planos da hematita possivelmente é devido a presença de uma mistura de fases nas NPs, que podem forma uma camada superficial de hematita nas NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, determinamos o tamanho da NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> usando a equação de Sherrer para NPs magnéticas sem grafeno o tamanho é de 8 nm e para GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 5 nm. Embora em ambos os casos a concentração de precursor de ferro é



a mesma, observamos uma diferença de tamanhos de NPs, esta diferença de NPs pode ser devido a que os sítios de nucleação do GO são espalhados na superfície e a formação das NPs ocorrer nestes sítios espalhados e no caso das NPs sem grafeno podem existir alguns conglomerados de NPs entre estas fazendo que acrescentem o tamanho destas.

**Figura 5.5.** Difratomogramas de difração de raios-X. O difratograma de grafeno reduzido GOR (linha vermelha inferior), nanopartículas de magnetita NPs-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (linha verde meio) e compósito de grafeno com nanopartículas GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (linha azul superior).



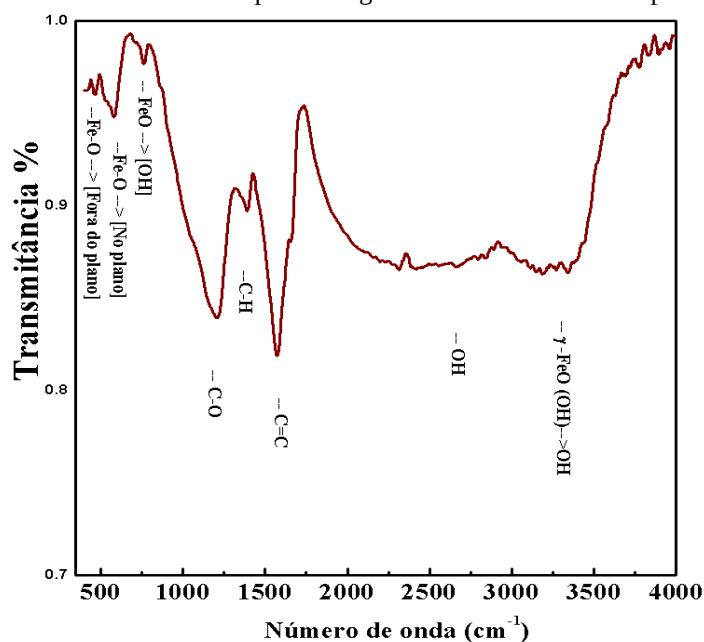
### 5.3. Espectro infravermelho do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.

A espectroscopia no infravermelho foi realizada num espectrômetro Bruker modelo IFS-66. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr colocando aproximadamente 0,1 mg a 0,2 mg.

A Figura 5.6 mostra o espectro infravermelho do compósito  $\text{GOR\_Fe}_3\text{O}_4$ , mostrando as vibrações de  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $537\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações Fe-O no plano e fora do plano do grupo hidroxila com o ferro<sup>112</sup>. Além disso, observamos vibrações respectivas do carbono  $1080 - 1212\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao C-O, devido a possíveis resíduos dos grupos

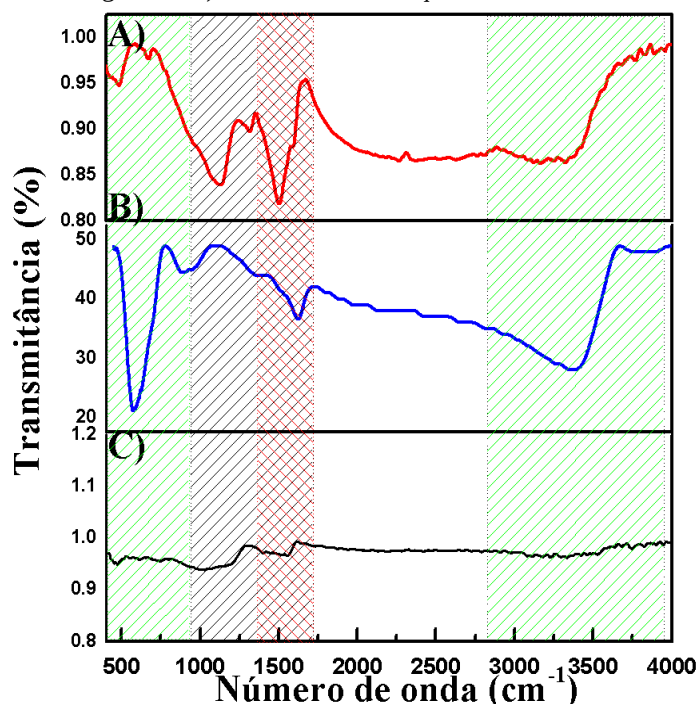
funcionais carboxílicos<sup>148</sup>, a vibração C-H em  $1388\text{ cm}^{-1}$  é uma ligação covalente de hidrogênio com o carbono<sup>112; 148</sup> do grupo metilo dos resíduos da hidrazina, a vibração  $1560\text{ cm}^{-1}$  correspondente a hibridação  $sp^2$  do carbono. Observamos também uma vibração do grupo hidroxila OH em  $3000 - 3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente possivelmente à fase gama do ferro ( $\gamma\text{-FeO}$ ) com o hidrogênio, sendo em alguns caso característico das NPs magnéticas<sup>112; 148, 148</sup>.

**Figura 5.6.** Espectro no infravermelho do composto de grafeno reduzido com nanopartículas magnéticas.



A Figura 5.7 mostra as comparações do GOR, as NPs magnéticas e o composto GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O espectro do GOR reduzido com hidrazina não tem a vibração do grupo hidroxila (OH), tem vibração em baixas frequências correspondentes ao carbono (Figura 5.7 C). A Figura 5.7 B mostra o espectro das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a Figura 5.7 A, mostra o espectro do composto GNR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  observamos a presença da conjugação de vibrações de carbono e das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . As faixas da Figura 5.7 correspondem a comparação do composto com as NPs, as faixas verdes são que correspondem às vibrações das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as faixas pretas correspondem RGO e a faixa vermelha corresponde as vibrações do GOR e das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo contribuição de ambas para a vibração entre  $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$  do composto (Figura 5.7 A).

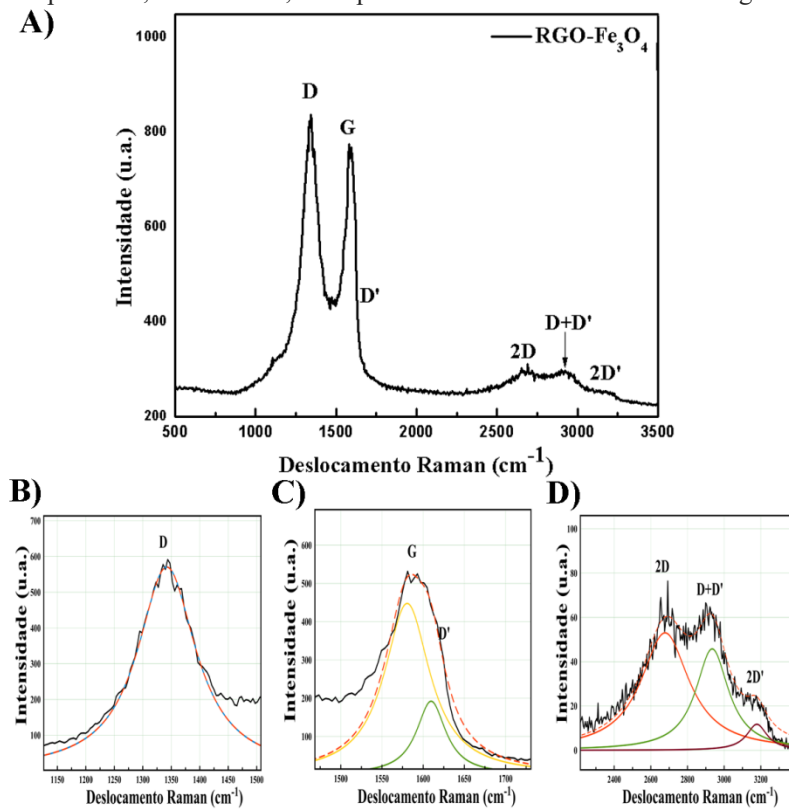
**Figura 5.7.** Espectro infravermelho. A) Compósito de grafeno reduzido com nanopartículas magnéticas. B) Nanopartículas magnéticas de magnetita. C) Grafeno reduzido quimicamente com hidrazina.



#### 5.4. Espectro Raman do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas.

Para caracterização Raman as amostras foram medidas no espectrômetro Raman Jobin-Yvon T6400 equipado com o microscópio Olympus, cada espectro foi obtido com 10 acumulações de 30 s, todas as medidas foram realizadas com uma lente de 100x, uma grade de  $600 \text{ g mm}^{-1}$  e uma potência de 0,5 mW, para evitar o superaquecimento das amostras. O comprimento de onda utilizado foi de 532 nm. O espectro do compósito GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mostra o pico D com maior intensidade do que o pico G (Figura 5.8 A), isto pode ser devido a presença de NPs-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que geram desordem na rede do grafeno. Os modos de vibração apresentados no compósito GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  correspondem aos picos D ( $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1609 \text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $\sim 2695 \text{ cm}^{-1}$ ), D+D' ( $\sim 2893 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $\sim 3178 \text{ cm}^{-1}$ ). Comparando a posição dos picos do GOR (Figura 3.13) com o compósito GOR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pode-se observar que os deslocamentos dos picos são desprezíveis, só pico D apresenta um deslocamento significativo, confirmando que o deslocamento é devido à desordem na rede do grafeno pela decoração de NPs.

**Figura 5.8.** Espectro Raman do grafeno reduzido decorada com nanopartículas magnéticas. A) Picos característicos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) Mostra o pico D. C) Mostra o pico G, este é muito largo e comete o pico D'. D) Mostra os picos 2D, D+D' e 2D', estes picos são característicos da rede do grafeno.



A proporção de intensidade dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ) do compósito GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é 1,13, comparado com a proporção de intensidade do grafeno reduzido GORQ é 0,73. Embora ambos sejam reduzidos, o GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta maior desordem na rede devido as NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O tamanho de cristalito ( $L_a$ ) do compósito GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é 17 nm, este tem 10 nm menos do que o tamanho do cristalito do GORQ. Possivelmente na recristalização da rede do grafeno durante o processo da redução não ocorre de forma geral e as NPs podem interromper as ligações de C–C da rede produzindo desordem. A distância de defeitos ( $L_D$ ) é 11 nm e a densidade de defeitos ( $N_D$ ) é de  $243 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Comparando a densidade de defeitos do GORQ ( $N_D = 157 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) tem uma densidade maior de defeitos GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo similar ao GO ( $N_D = 215 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ).

Comparado com o GOR a posição do pico D do compósito do GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tem um deslocamento a frequências baixas  $40 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.8 B). Este deslocamento do pico D em frequências baixas é indicativo de um alto nível de desordem. O pico G é largo mostrando a presença do pico D' (Figura 5.8 C), indicativo de uma grande quantidade de defeitos da rede. E a posição do pico G (Figura 5.8 C) é similar à posição do GOR. A Figura 5.8 D mostra a

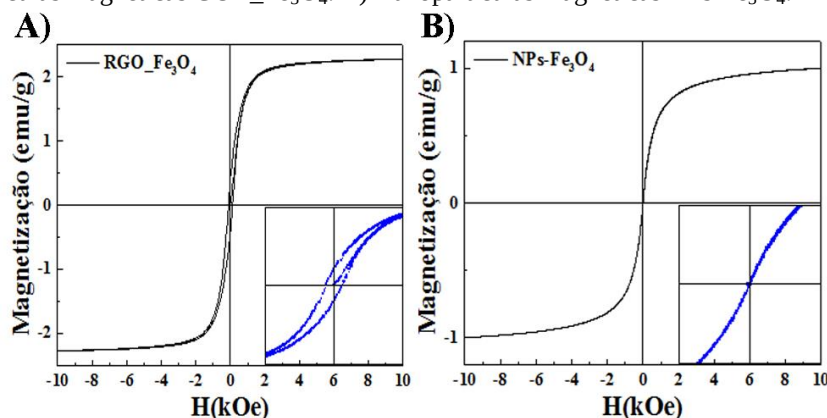
deconvolução dos picos 2D, D+D', e 2D', o pico 2D no GOR\_ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tem o sinal fraco o que é um problema para poder determinar o número de folhas no grafeno. A relação de intensidade dos picos 2D e G no GOR\_ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é de 9, este valor é similar a proporção de intensidades do GORQ. Embora que, em ambos os casos não foi possível determinar o número de folhas. A posição do pico 2D é similar à reportada na literatura para o grafeno reduzido<sup>81</sup>. A Tabela 5.1, mostra alguns valores característicos do espectro Raman do GOR\_ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 5.5. Medidas magnéticas do compósito de grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas

As medidas magnéticas foram analisadas no magnetômetro de mostra vibrante (VSM). Em função da magnetização **M** com relação ao campo magnético **H**, através das curvas de histerese a temperatura ambiente num campo magnético de 10 KOe. A Figura 5.9 mostra as medidas do **MxH** do compósito GOR\_ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NPs- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as curvas de histerese mostram o comportamento ferromagnético e superparamagnético, respectivamente para cada amostra. Estes comportamentos são característicos das NPs magnéticas com tamanhos  $\geq 20$  nm.

A Figura 5.9 A, mostra a curva de histereses do GOR\_ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, este apresenta uma magnetização de saturação de  $M_s = 2,1 \text{ emu g}^{-1}$  no campo 10 kOe, uma magnetização remanente de  $M_r = 0,42 \text{ emu g}^{-1}$  e um campo magnético coercivo  $H_c = -0,11 \text{ kOe}$ . Os valores da magnetização remanente e do campo magnético coercivo são muito pequenos, devido às propriedades ferromagnéticas da amostra. Possivelmente as NPs no compósito de GOR\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode estar cobertas com folhas de grafeno e histereses da curva tenha uma abertura (Figura 5.9 A inserido). Além disso, o grafeno pode estar modificando as propriedades magnéticas das NPs. A curva de histereses das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, apresentam uma magnetização de saturação de  $M_s = 0,87 \text{ emu g}^{-1}$  (Figura 5.9 B). Comparado com o valor do GOR\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as NPs tem uma diminuição do valor da  $M_s$ , devido que as NPs podem ter um processo de oxidação o que pode forma  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na superfície das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, perdendo propriedades magnéticas<sup>160; 161; 162</sup>. O campo magnético coercivo e magnetização remanente é aproximadamente zero (Figura 5.9 B inserido), característico das NPs superparamagnéticas.

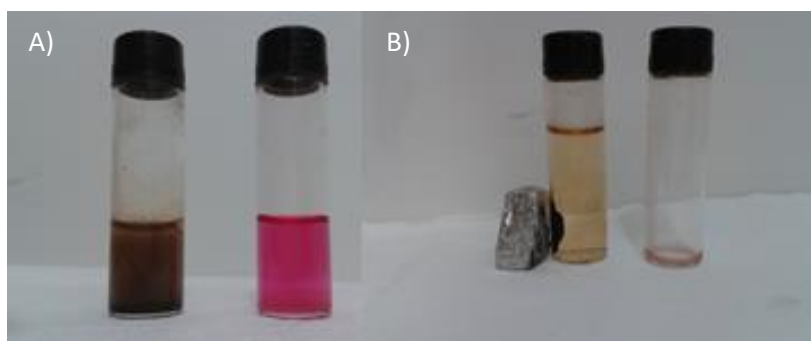
**Figura 5.9.** Medidas de magnetização com relação ao campo magnético. A) Grafeno reduzido decorado com nanopartículas magnéticas GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. B) Nanopartículas magnéticas NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



### 5.6. Remoção de corantes para purificação de água.

A decoração de NPs nas nanoestruturas de carbono fornecem diferentes propriedades e podem formar nanocompósitos com propriedades do carbono e das NPs. No GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode-se usar em aplicações biomédicas, catalíticas, capacitivas, baterias de lítio, remoção de corantes, entre outros. Neste trabalho mostramos o breve exemplo num uso para remoção de corante na água, para isto usamos a corante de vermelho neutro, este corante é um marcador bacteriológico e celular, altamente contaminante em resíduos da água. Para a remoção da corante usamos uma dispersão de GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em água (1 mg/mL) e uma dispersão do vermelho neutro (1 mg/mL) (Figura 5.10 A), posteriormente foram misturados para obter uma dispersão homogênea. Assim, a mistura foi removida com um íman em 30 segundos, deixando água quase transparente sem a corante e a parte solida do GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 5.10 B). O nanocomposito absorve rapidamente devido que tem uma alta área superficial (500 g m<sup>-2</sup>), e as NPs magnéticas removem o material da água com ajuda do íman.

**Figura 5.10.** Remoção de corantes. A) Dispersão de grafeno com NPs magnéticas e dispersão da corante vermelho neutro (1 mg/mL). B) Remoção da corante pelo íman.



## 5.6 Conclusões

A decoração de grafeno com NPs magnéticas é simples e proporciona diversas aplicações, fornecem propriedades catalíticas, biocompatibilidade e propriedades ferromagnéticas ou superparamagnéticas. O compósito de GOR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi caracterizado morfológicamente com imagens de microscopia mostrando uma superfície granular, devido as NPs presentes na rede do grafeno. Os difratogramas do DR-X mostra que as NPs têm duas fases de ferro hematita e magnetita. Durante o processo de redução da síntese a formação das NPs magnéticas forma hematita, para evitar esta mistura é comumente acrescentado o redutor e fazer o processo de sínteses em atmosfera inerte. As ligações das NPs com GOR são fortes, devido que ainda colocado em sonicação durante alguns minutos as NPs permanecem na superfície do GOR. A espectroscopia do infravermelho mostra as vibrações do ferro, embora no Raman a sinal de NPs de ferro não esteja presente. As medidas de magnetização em função do campo mostra que as NPs possivelmente sofrerão de um processo de oxidação. No entanto no grafeno as NPs pode evitar a oxidação superficial e podem permanecer as propriedades magnéticas do compósito por mais tempo. Além disso, foi mostrado que o conjunto das propriedades do carbono (alta área superficial) com as propriedades das NPs (magnetismo), pode ser aplicado para remoção de corantes na água.

---

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **NANOFITAS REDUZIDAS DECORADO COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

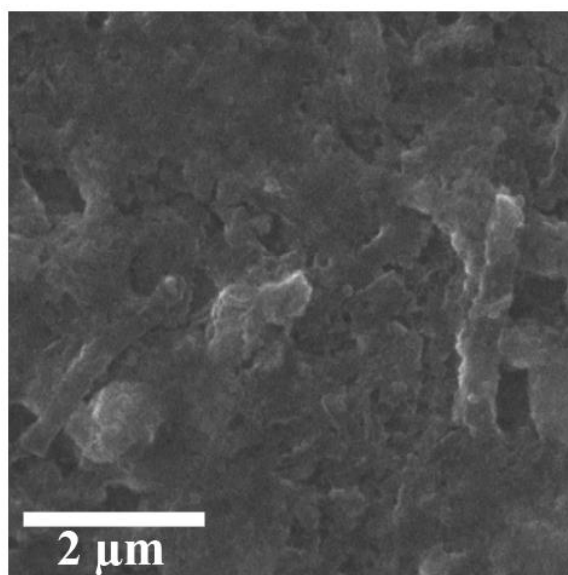
Neste capítulo se discutiram os resultados obtidos das nanofitas reduzidas decoradas com NPs magnéticas, as quais têm propriedades similares aos do grafeno. Recentemente, a síntese das nanofitas tem sido mais factível do que a síntese do grafeno, devido que em alguns processos de sínteses é possível controlar a espessura, o tamanho e a forma. Assim, da mesma forma que o grafeno as nanofitas podem ter diversas propriedades quando são decoradas com NPs. Por tanto, neste trabalho comparamos as propriedades magnéticas do compósito nanofitas decoradas com NPs magnéticas (GNRs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Além disso, foram estudadas as variações de concentrações do precursor de ferro, evitando possíveis conglomerados das NPs. Mostrando que uma distribuição homogênea de NPs evita perdas de propriedades eletrocatalíticas e propriedades superparamagnéticas. O análises de distribuição de NPs foi estudado pelas técnicas de microscopia eletrônica, também foram analisadas as amostras por espectroscopia Raman, infravermelho e observado o comportamento magnético com as diferentes concentrações de precursor de ferro. Finalmente descrevemos a possível aplicação em biossensor de DNA mostrando a contribuição das NPs magnéticas sob as nanofitas.



### 6.1. Estrutura e morfologia das nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas

As nanofitas oxidadas (GONRs) foram usadas para a síntese de nanofitas reduzidas com nanopartículas magnéticas (GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). As GONRs têm grupos funcionais que durante o processo da síntese interagem com o precursor de ferro (cloreto férrico II/III). Formando possíveis ligações covalentes para formação das NPs, sendo o método similar ao de GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Embora que as proporções de precursor de ferro para formação de NPs é diferente, no caso das nanofitas as quantidades usadas de precursor de ferro são inferior aos usadas no grafeno, para evitar conglomerados, devido ao fato que as mesmas concentrações do GOR\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  satura as nanofitas com NPs cobrindo toda a nanofita (Figura 6.1).

**Figura 6.1.** Nanofitas reduzidas com mesma concentração de ferro que no grafeno, observamos uma saturação de NPs magnéticas.



#### 6.1.1. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas.

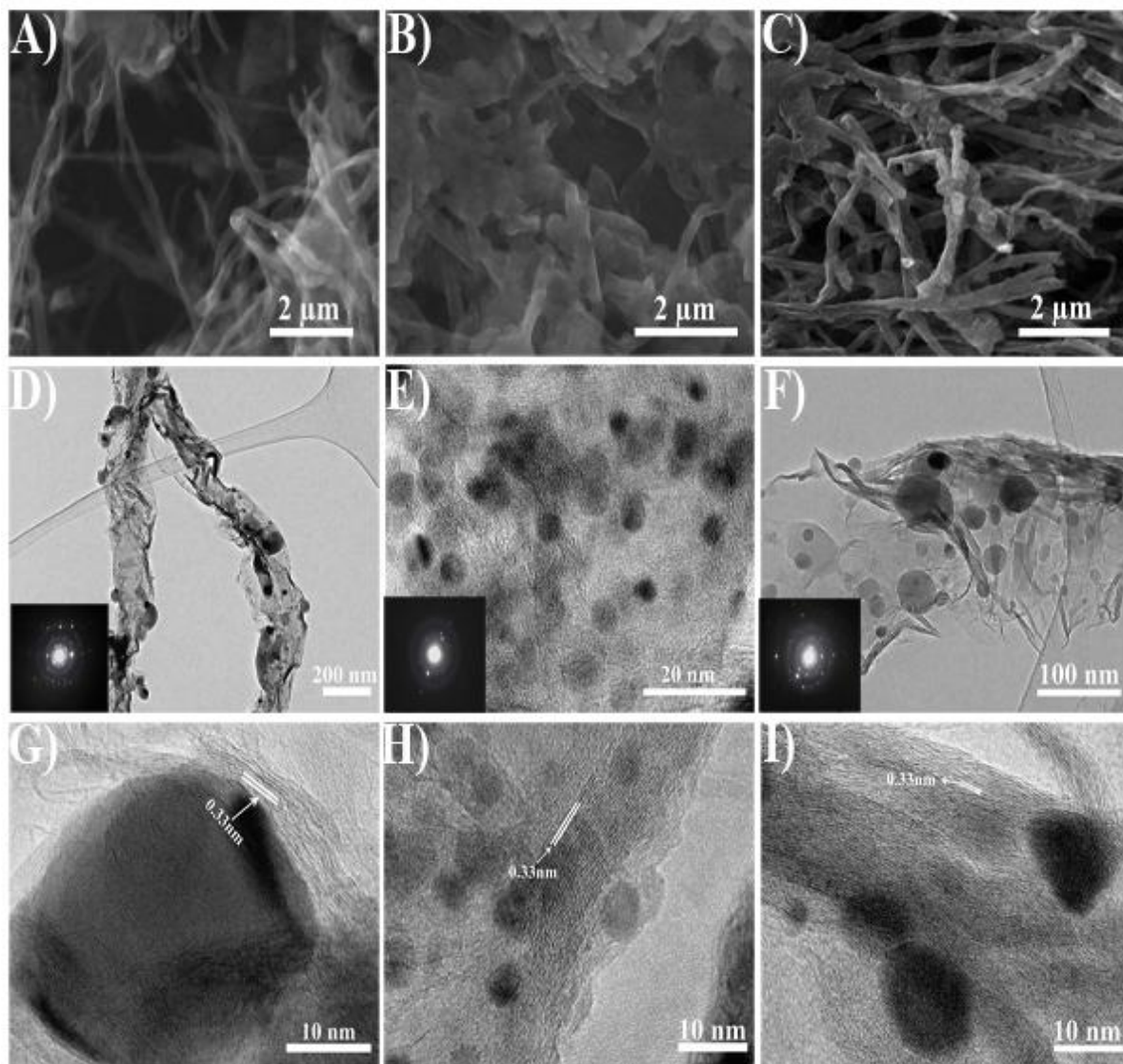
As imagens SEM das nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas foram obtidas com Jeol JSM-6390 com tensões usadas de 15 kV e as imagens de TEM foram com o Jeol 2010 operado com o catodo de hexaboreto de lantânio (200 kV). A Figura 6.2 A, mostra as nanofitas com 3 mM : 6m M de cloreto férrico III/II (GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1), as NPs magnéticas não são visíveis. Para uma concentração de ferro de 12 mM : 24 mM (GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2),

observamos conglomerados de nanofitas e ainda não são visíveis as NPs (Figura 6.2. B). Decrescendo a concentração de nanofitas e aumentando ainda a concentração de ferro para 24 mM : 48 mM (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3) observamos nanofitas decoradas com NPs (Figura 6.2. C) similar à superfície de grafeno decorada com NPs.

A Figura 6.2 D, mostra a imagem de TEM da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, observamos as NPs magnéticas distribuídas de forma homogênea na nanofita, embora que tem diferentes tamanhos. O padrão de difração de área selecionada (SAED) exibe os planos (111), (311), (422), (511) correspondentes à magnetita (Figura 6.2 D interior). A Figura 6.2 E, mostra a imagem da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, observamos que com o aumento da concentração de ferro, o tamanho das NPs foi diminuído e possivelmente as nanofitas tenham maior quantidade de NPs na superfície. O SAED exibe menor intensidade nos planos da magnetita (Figura 6.3 E interior) e também mostra menos planos que no caso da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. Possivelmente o carbono pode estar interferindo no sinal das NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, fazendo que o sinal decresça no SAED. A Figura 6.2 F, mostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, podemos observar as nanofitas com uma distribuição homogênea das NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Embora que NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, apresentem diversos tamanhos, o SAED exibe os planos (111), (311), (422), (511) correspondentes as NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o padrão de difração é similar à amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1.

A Figura 6.2 G, mostra uma imagem representativa das NPs da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, o tamanho aproximado das NPs é 25 nm. A NPs tem uma forma ovulada com bordas nas esquinas, também observamos que esta coberta por algumas folhas de carbono. A distância interplanar destas folhas é 3,3 nm, sendo semelhante este valor com as folhas das nanofitas sem decorar (Tabela 4.3). A Figura 6.2 H, mostra o TEM da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2. Observamos que as NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tem tamanhos >10 nm e podem algumas NPs estar incorporadas nas folhas de carbono como tipo sanduiche dentro destas. Distância interplanar entre folhas é do mesmo tamanho do que as folhas da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A Figura 6.2 I, mostra as NPs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, tem tamanhos variados entre 10 nm e 50 nm, a distância interplanar das folhas não muda das amostras anteriores. O número de folhas nas nanofitas é por volta de 10-15 folhas, similar ao número de folhas das nanofitas reduzidas.

**Figura 6.2.** Imagem das nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas. Microscopia eletrônica de varredura das amostras, A) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, B) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2 e C) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3. Microscopia eletrônica de transmissão das amostras, D) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1 mostra uma distribuição homogênea das NPs na fita e SAED correspondente as NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, E) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2 mostra que as NPs são inferiores 10 nm, a difração SAED exibe alguns planos das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, F) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 tem uma distribuição homogênea de NPs, G) O tamanho das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1 são 25 - 30 nm, envoltas em folhas de carbono, H) NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2 tem tamanhos de 10 nm, I) NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 mostra tamanhos de 5 – 25 nm. Todas as amostras apresentam NPs embora no SEM não sejam visíveis.

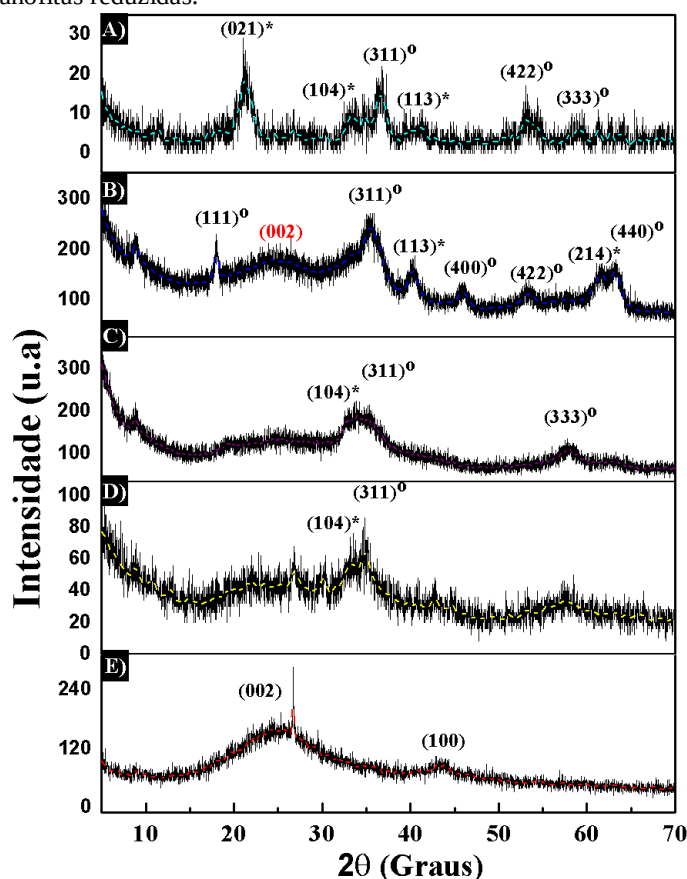


## 6.2. Difração de raios-X das nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas.

A análise de difração de raios-X foi realizada pelo método de pó em um difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å, todos os difratogramas foram obtidos de 5 a 70° com passos de 0,02/0,01° e tempo de aquisição de 1,0/4,0 s para as amostras decoradas com NPs. A Figura 6.3 mostra a comparação dos difratogramas das amostras de grafeno

decorado e sem decorar. Os planos presentes nas NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são (311), (422), (333) que correspondem à magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e (021), (104), (113) correspondentes à hematita na fase gama ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), estes planos são mostrados na Figura 6.3. A. Foi determinado pela equação de Scherrer o tamanho  $\sim 5$  nm para as NPs na fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A Figura 6.3 B, mostra o difratograma da amostra GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S3 com os planos (111), (311), (400), (422), (440) que correspondem a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o tamanho das NPs é de 4 nm, mostra também o plano (002) correspondente a rede hexagonal de carbono. A Figura 6.3 C, mostra o difratograma da amostra GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2, o sinal do difratograma é difícil de distinguir a posição dos planos, observando poucos planos característicos das NPs como o plano (311) correspondente à magnetita. A Figura 6.3 D, mostra o difratograma da amostra GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1 o sinal é fraco dificultando a distinção dos planos, embora o plano (311) característico da magnetita possa ser distinguido. Nestas duas amostras (GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1 e GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2) não foi possível determinar o tamanho das NPs, devido que os planos mostrados no difratograma podem ter uma sobreposição de outros planos dificultando determinar o tamanho NPs. A Figura 6.4 E, mostra o plano (002) das nanofitas reduzidas, correspondente a rede hexagonal do carbono.

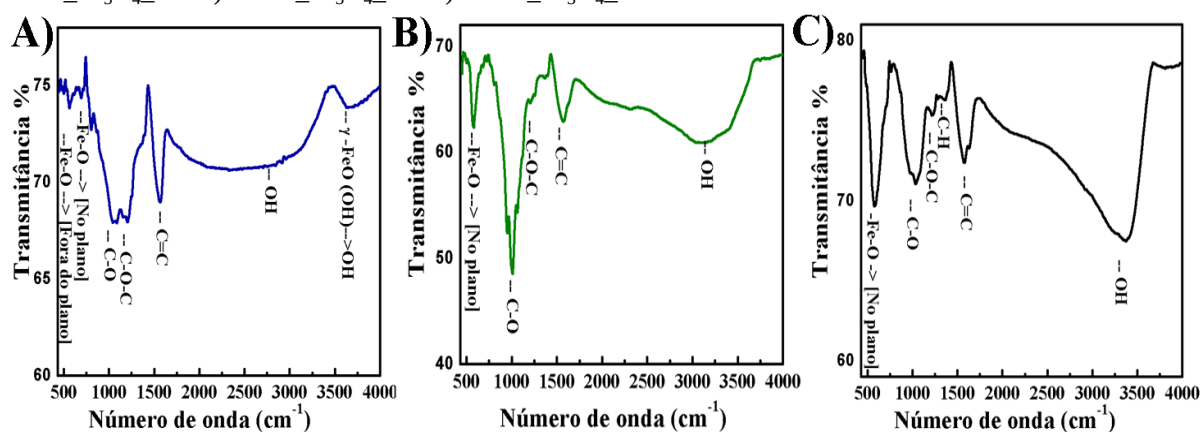
**Figura 6.3.** Difratograma de difração de raios-X das amostras, A) Nanopartículas magnéticas (NPs-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas B) GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S3, C) GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2, D) GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1. E) Nanofitas reduzidas.



### 6.3. Espectroscopia no infravermelho do compósito de nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas.

A espectroscopia no infravermelho foi medida num espectrômetro Bruker modelo IFS-66. Todas as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr colocando  $\sim 0,1$  mg a  $0,2$  mg de amostra. A Figura 6.4, mostra os espectros infravermelhos dos compósitos de GNR\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O espectro da amostra GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1 (Figura 6.4. A) tem as vibrações em  $537\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$  do Fe-O correspondentes as vibrações no plano e fora do plano respectivamente. Além disso, tem uma vibração que pode ser atribuída as NPs magnéticas em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , esta vibração corresponde ao grupo hidroxila OH, possivelmente do ferro da fase gama. Além disso, têm vibrações correspondentes à nanofita em  $1560\text{ cm}^{-1}$  da hibridação  $\text{sp}^2$  da rede hexagonal,  $1212\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  vibrações correspondentes a C=O e C-O (grupo carbóximo) respectivamente. As vibrações do grupo carbóximo são devido aos grupos funcionais presentes nas bordas e algumas ligações carbono com oxigênios ainda permanentes na rede das nanofitas. A Figura 6.4. B mostra o espectro da GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2, as vibrações são similares da amostra GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1. Embora que, a amostra GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2 exibe um incremento de intensidade dos picos Fe-O e C-O, isto possivelmente devido ao incremento do precursor de ferro nas nanofitas para formação NPs. A Figura 6.4. C mostra o espectro da amostra GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S3 exibe as mesmas vibrações as amostras anteriores, embora que, é notável observar o incremento no OH devido incremento de formação de NPs-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>112; 148</sup>.

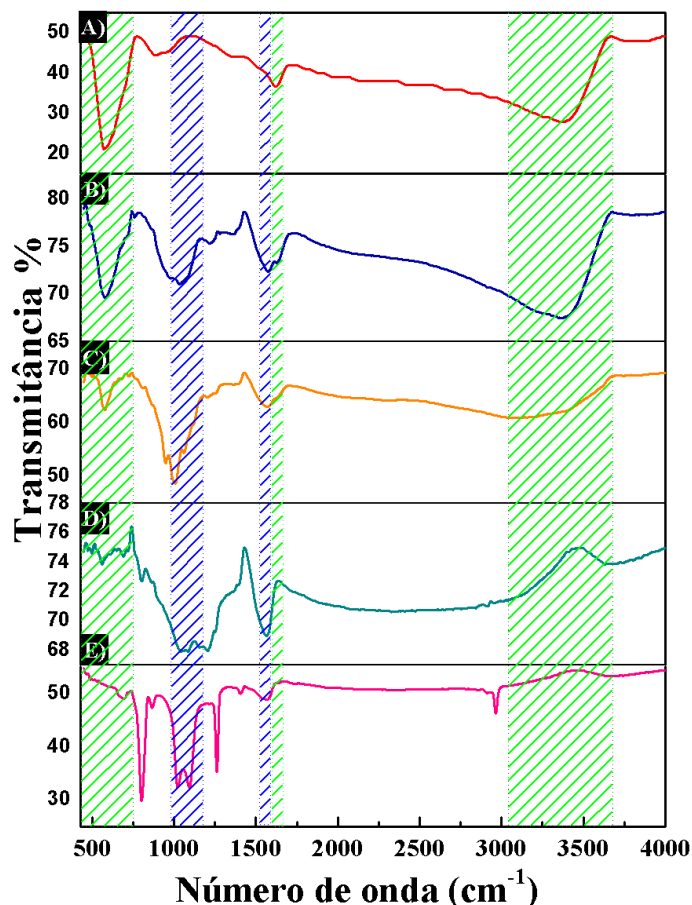
**Figura 6.4.** Espectro infravermelho do compósito das nanofitas reduzidas com nanopartículas magnéticas. A) GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S1. B) GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S2. C) GNRs\_  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S3.



A Figura 6.5 mostra a comparação dos espectros infravermelhos das amostras nanofitas reduzidas, nanofitas com NPs magnéticas e NPs magnéticas. A Figura 6.5 A exibe o

espectro das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o grupo hidroxila (OH) é largo e intenso, devido a presença das NPs. Além disso, apresenta modos de vibração em baixas frequências ( $\sim 400 - 550 \text{ cm}^{-1}$ ) característicos da magnetita. As vibrações das NPs são marcadas com barras verdes na Figura 6.5. O espectro GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 exibe modos de vibração similar as NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e modos de vibração do carbono (C=C) (Figura 6.5. B). O espectro GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, tem modos de vibração de carbono e NPs magnéticas similar a amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 (Figura 6.5. C), observamos que as vibrações do carbono são mais fortes do que as das NPs, possivelmente devido à redução do precursor de ferro na amostra. A Figura 6.5 D, mostra o espectro GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, exibe as vibrações do carbono e vibrações de NPs, embora que são com maior intensidade as vibrações do carbono devido à redução do precursor de ferro. A Figura 6.5 E mostra o espectro das nanofitas reduzidas, marcamos as vibrações mais representativas do carbono com barras azuis, os modos de vibração do carbono são detalhados na Figura 4.10 do capítulo 4.

**Figura 6.5.** Espectros infravermelhos das amostras, A) Nanopartículas magnéticas, B) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, C) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, D) GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, E) Nanofitas reduzidas. Representamos as vibrações representativas das nanofitas reduzidas (GNRs) com barras azuis (C=C e C-O) e as vibrações características das nanopartículas magnéticas (NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) são marcadas com barras verdes (Fe-OH e FeO).



#### 6.4. Espectro Raman do compósito de nanofitas decorada com nanopartículas magnéticas.

As amostras foram medidas no espectrômetro Raman Jobin-Yvon T6400 equipado com o microscópio Olympus. Todas as medidas foram com uma potência 0,5 mW, o comprimento de onda utilizado foi de 532 nm.

##### 6.4.1. Espectro Raman do compósito de nanofitas decorada com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1).

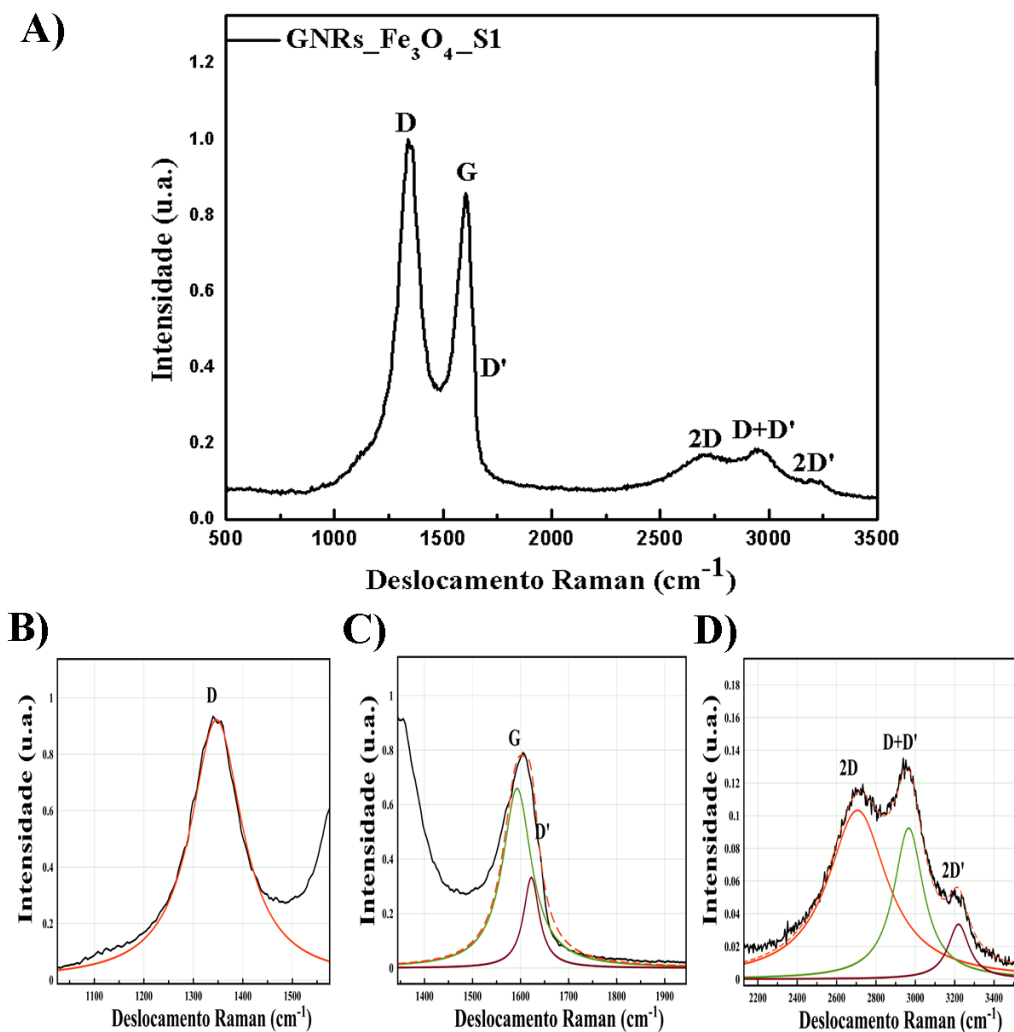
O espectro do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, exibe o pico D com maior intensidade do que o pico G e o pico 2D tem um sinal fraco, isto pode ser devido ao desordem da rede da nanofita, que foi produzido pelas NPs magnéticas e alguns grupos funcionais presentes (Figura 6.6. A). Observamos que a posição dos picos das nanofitas reduzidas são similares às do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S, indicando que a presença de NPs na rede não interfere com o desordem, possivelmente à baixa concentração de NPs ou pouca interação com a rede das nanofitas. A proporção de intensidade dos picos D e G é  $I_D/I_G = 1,15$ , o tamanho de cristalito é  $L_a = 16$  nm, a distância de defeitos é  $L_D = 11$  nm e a densidade de defeitos é  $N_D = 247 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . A Figura 6.6 B, mostra a posição do pico D em  $1345 \text{ cm}^{-1}$ , observamos que a baixa concentração de precursor de ferro na rede não produzem defeitos significativos, sendo similar ao número de defeitos das nanofitas reduzidas. A Figura 6.6 C, mostra o pico G como uma deconvolação que contem ao pico D'. A Figura 6.6 D, mostra os picos 2D, D+D', e 2D'; a relação de intensidade dos picos 2D e G é  $I_G/I_{2D} = 5$ , o pico 2D tem o sinal fraco sendo um problema para determinar o número de folhas presentes nas nanofitas. Para incrementar o sinal do pico 2D possivelmente é necessário fazer a medida Raman com a excitação do comprimento de onda polarizado<sup>126</sup>. A Tabela 6.1, mostra os valores característicos do espectro Raman do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1.

**Tabela 6.1.** Valores obtidos do espectro Raman das nanofitas decorado com NPs magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1). FWHM = Largura a meia altura. A= Área dos picos. PS = Posição dos picos.

|                         | D    | G    | 2D   |
|-------------------------|------|------|------|
| PS(cm <sup>-1</sup> )   | 1345 | 1592 | 2728 |
| A                       | 183  | 137  | 122  |
| FWHM(cm <sup>-1</sup> ) | 130  | 106  | 515  |



**Figura 6.6.** Espectro Raman das nanofitas decorada com NPs magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A) Os picos característicos D, G, 2D, D+D' e 2D'. ,B) O pico D, C) O pico G e o pico D', D) Os picos 2D, D+D' e 2D'.



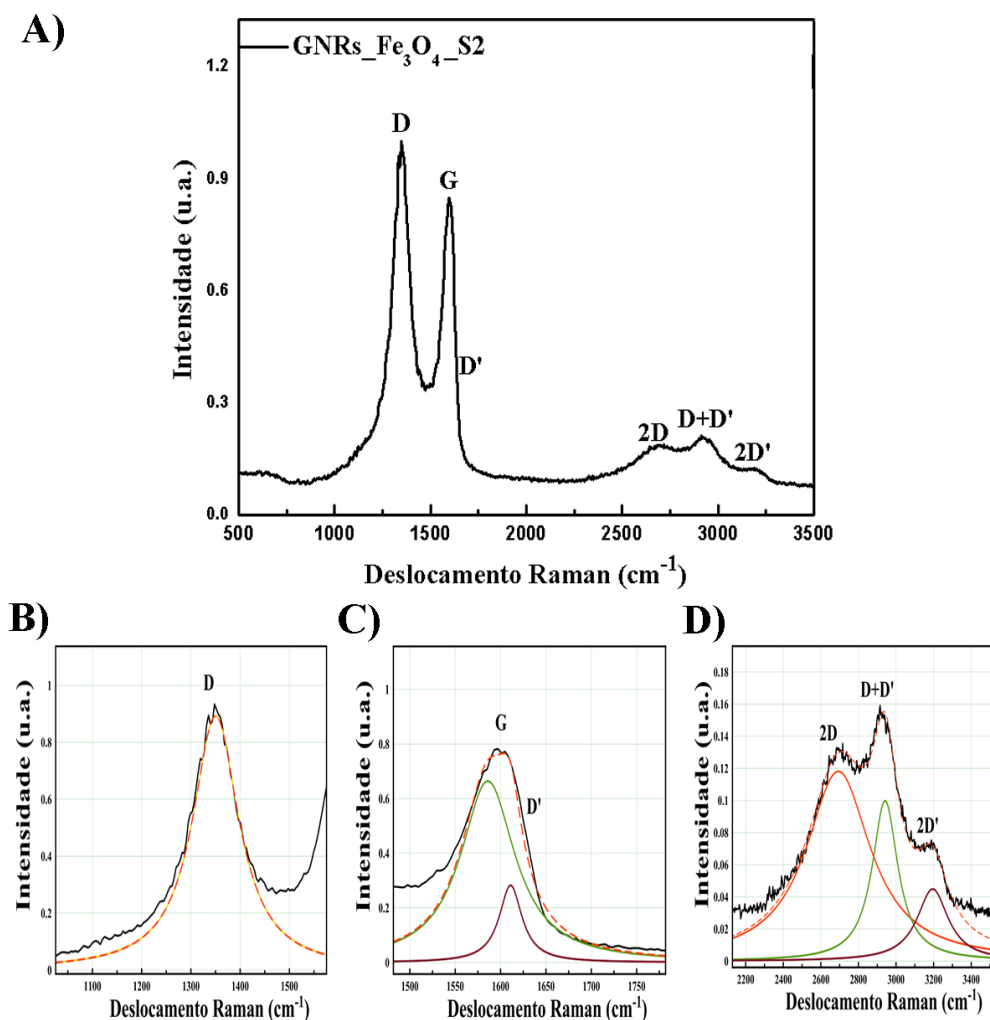
#### 6.4.2. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2).

A Figura 6.7, mostra espectro Raman do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, sendo similar ao espectro GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A Figura 6.7 A, mostra as posições dos modos de vibração dos picos: D (~1348 cm<sup>-1</sup>), G (~1590 cm<sup>-1</sup>), D' (~1611 cm<sup>-1</sup>), 2D (~2714 cm<sup>-1</sup>), D+D' (~2941 cm<sup>-1</sup>) e 2D' (~3194 cm<sup>-1</sup>). Observamos que a presença de NPs não interfere significativamente na posição dos picos como no caso do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A proporção de intensidade dos picos D e G é  $I_D/I_G = 1,05$ , o tamanho de cristalito é  $L_a = 16,5$  nm, a proporção de intensidade e tamanho de cristalito é similar ao compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. O que indica que as NPs não estão acrescentando a desordem na rede das nanofitas. Observamos que as



vibrações da espectroscopia Raman são similares as do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, embora que, foi acrescentado a dobro a concentração de precursor de ferro. A Figura 6.7 B exibe o pico D, tem a posição levemente deslocada à direita em relação ao compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A Figura 6.7 C, exibe o pico G como uma deconvolação que mostra o pico D'. A Figura 6.7 D, mostra os picos 2D, D+D', e 2D', a relação de intensidade dos picos 2D e G é  $I_G/I_{2D} = 5$ . A Tabela 6.2, mostra os valores característicos do espectro Raman do GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2.

**Figura 6.7.** Espectro Raman das nanofitas decorada com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2. A) Os picos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) O pico D. C) O pico G e deconvolação mostrando o pico D'. D) Os picos 2D, D+D' e 2D'.



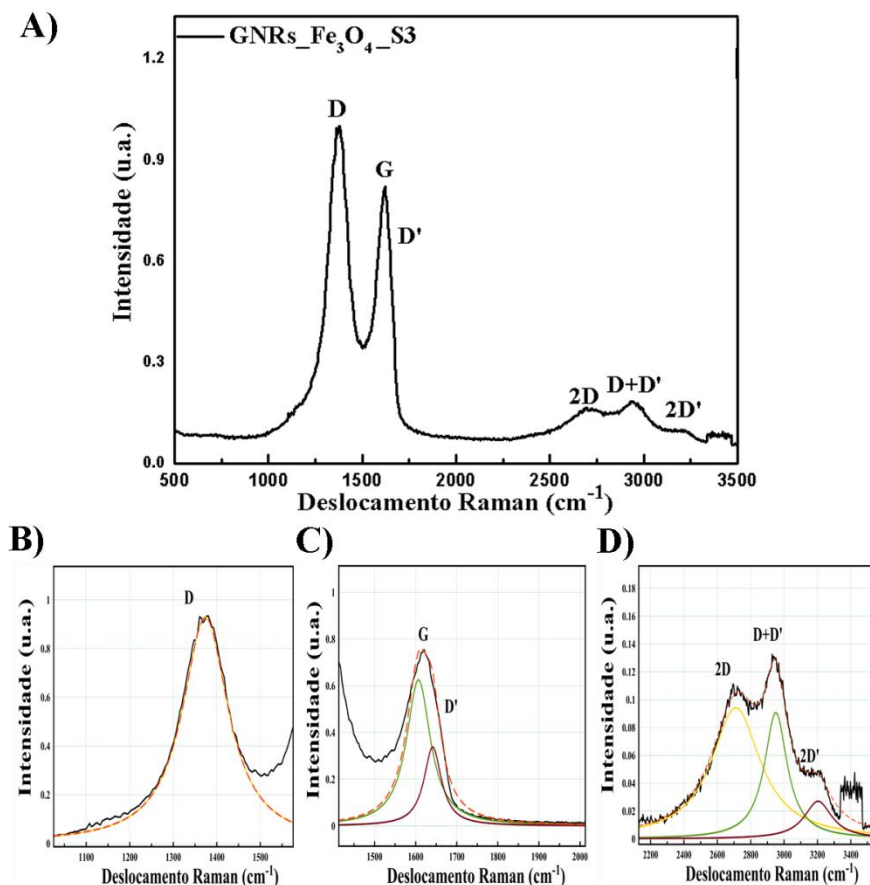
**Tabela 6.2.** Valores obtidos do espectro Raman das nanofitas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2). FWHM = Largura a meia altura. A= Área dos picos. PS = Posição dos picos.

|                         | D    | G    | 2D   |
|-------------------------|------|------|------|
| PS(cm <sup>-1</sup> )   | 1348 | 1590 | 2714 |
| A                       | 156  | 110  | 1212 |
| FWHM(cm <sup>-1</sup> ) | 117  | 88   | 488  |

#### 6.4.3. Espectro Raman do compósito de nanofitas reduzidas decorado com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3).

A Figura 6.8, mostra espectro do compósito GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, o pico D é mais intenso do que G como as amostras anteriores. A Figura 6.8 A, mostra os modos de vibração dos picos: D (~1373 cm<sup>-1</sup>), G (~1610 cm<sup>-1</sup>), D' (~1641 cm<sup>-1</sup>), 2D (~2725 cm<sup>-1</sup>), D+D' (~2950 cm<sup>-1</sup>) e 2D' (~3100 cm<sup>-1</sup>). As posições dos picos são diferentes às amostras anteriores do compósito e das nanofitas reduzidas, o que é indicativo da interação de NPs magnéticas com a rede das nanofitas, devido à concentração do precursor de ferro que foi acrescentada, além de diminuir a concentração de nanofitas, o que pode mostrar os deslocamentos dos picos. A proporção de intensidade dos picos D e G é  $I_D/I_G = 1,26$ , o tamanho de cristalito é  $L_a = 15$  nm. A proporção de intensidade e tamanho de cristalito tem valores diferentes às amostras anteriores, confirmando que as NPs estão interagindo fortemente com a rede das nanofitas. A distância de defeitos é  $L_D = 11,05$  nm e a densidade de defeitos é  $N_D = 271 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>. A distância de defeitos tem um valor similar às amostras anteriores e a densidade de defeitos é maior, o que indica que existe uma alteração na rede das nanofitas pelo incremento de NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A Figura 6.8 B, mostra a posição do pico D, o qual tem um deslocamento de 30 cm<sup>-1</sup> à direita comparada com as amostras anteriores e as nanofitas reduzidas. A Figura 6.8 C, mostra a deconvolução do pico G que tem o pico D'. A posição do pico G foi deslocada 20 cm<sup>-1</sup> à direita, em comparação com as amostras anteriores. A Figura 6.8 D, mostra os picos 2D, D+D', e 2D'; o pico 2D tem uma sinal fraca. A relação de intensidade dos picos 2D e G no GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 é  $I_G/I_{2D} = 4,75$ , o valor é similar a intensidades da GNRs. A Tabela 6.3, mostra os valores característicos do espectro Raman do GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3.

**Figura 6.8.** Espectro Raman das nanofitas decorada com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3 mostrando os picos característicos. A) Os picos D, G, 2D, D+D' e 2D'. B) O pico D. C) O pico G com uma deconvolação mostrando o pico D'. D) Os picos 2D, D+D' e 2D'.

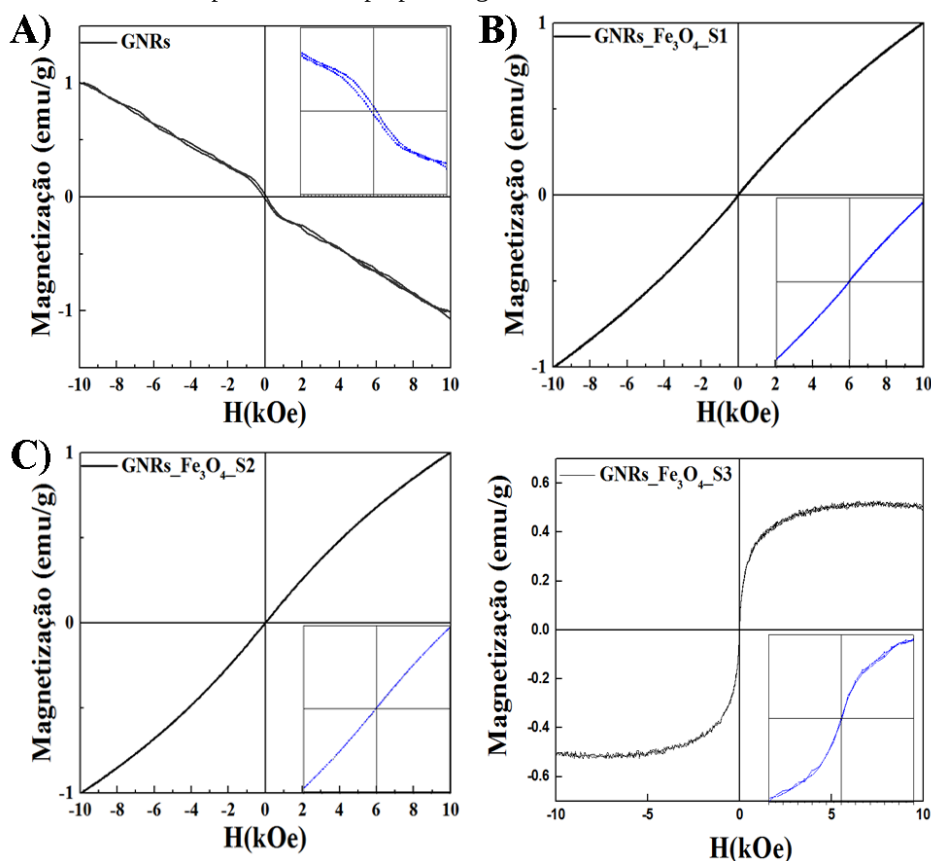


### 6.5. Medidas magnéticas do compósito de nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3).

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro de amostra vibrante (VSM), magnetização **M** com relação ao campo magnético **H**, através das curvas de histerese a temperatura ambiente num campo magnético de 10 KOe. A Figura 6.9, mostra as medidas do **MxH** das nanofitas reduzidas e os compósitos GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com diferentes concentrações de precursor de ferro. A Figura 6.9 A, mostra a curva de histereses das nanofitas reduzidas, esta curva tem um comportamento diamagnético. Alguns reportes da literatura mostra que as bordas das nanofitas tem um comportamento paramagnético ou ferromagnético. A Figura 6.9 B, mostra a curva de histereses das GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, este

apresenta um comportamento paramagnético, devido a presença de nanopartículas magnéticas, embora que, a quantidade nanopartículas é mínima e a presença das nanofitas predomina. Portanto o comportamento das NPs magnéticas não é superparamagnético, como é esperado nas NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A Figura 6.9 C, mostra a curva de histereses das GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, este apresenta o mesmo comportamento da amostra GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1. A Figura 6.9 D, mostra a curva de histereses das GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, o comportamento é superparamagnético, isto é devido ao incremento de precursor de ferro na amostra e à diminuição de nanofitas, fazendo que predomine as propriedades magnéticas das NPs. A magnetização de saturação é  $M_s = 0,55 \text{ emu g}^{-1}$ . A magnetização remanente e campo magnético coercivo tendem a zero. Comparado  $M_s$  com o valor das NPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Cap 5 Figura 5.9 B) é menor, esta diminuição do  $M_s$  nas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, possivelmente é devido as propriedades diamagnéticas das nanofitas que reduzem o comportamento magnético das NPs.

**Figura 6.9.** Medidas de magnetização com relação ao campo magnético. A) Nanofitas reduzidas mostram o comportamento diamagnético. B) Nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S1, mostra o comportamento paramagnético. C) Nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S2, mostra o comportamento paramagnético. d) Nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, mostra o comportamento superparamagnético.



## 6.6. Plataforma para biosensores com nanofitas reduzidas decoradas com nanopartículas magnéticas (GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3)

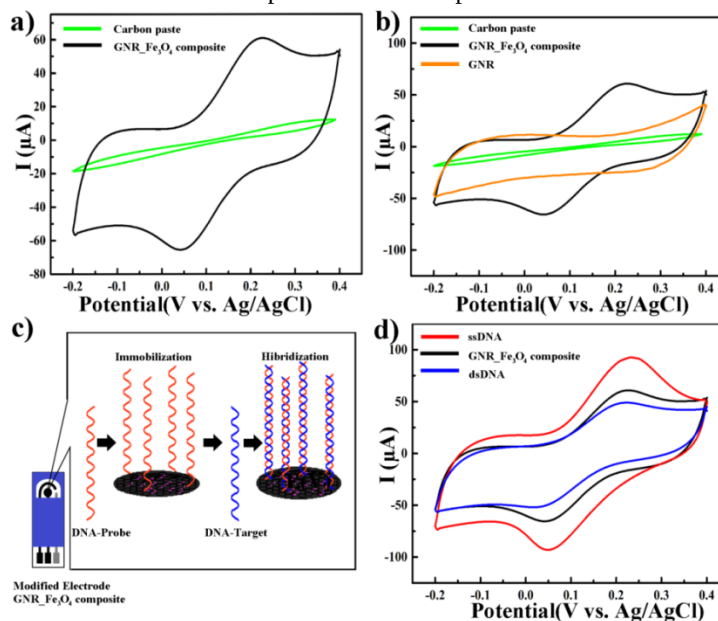
A detecção de doença tem sido um dos maiores desafios da biomedicina e poder melhorar a vida das pessoas. Na atualidade alguns sistemas de detecção são custosos, pouco específicos, complexos, invasivos. Porém, os pesquisadores desenvolvem novas técnicas em conjunto com os nanomateriais para melhorar a detecção de doenças. Uma das técnicas simples, econômica, seletiva, sensível é o uso de biosensores eletroquímicos. Por tanto neste trabalho usamos nanofitas decoradas com nanopartículas magnéticas GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, para uma plataforma para detectar DNA e conseguir a detecção de doenças a partir do DNA.

Para o sensor de DNA usamos o método eletroquímico e observamos através de voltametria cíclica câmbios redox do DNA em fita simples e dupla fita. O sistema foi montado com uma célula eletrolítica com três eletrodos, estes são feitos manualmente (eletrodo impresso), para isto usamos tinta de prata/prata cloreto de prata e tinta de carbono. Para a medida da mudança do processo redox usamos ferrocianeto de potássio 5 mM, com um potencial de varredura 100 mVs<sup>-1</sup> na faixa de -0,2 a 0,4 V. O equipamento usado foi Potentiostat/Galvanostat (Autolab PGSTAT128N).

A Figura 6.10 a, mostra os resultados obtidos da voltametria cíclica do eletrodo impresso (bare) e do eletrodo impresso modificado com GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3. Observamos que, os picos de oxidação e de redução da sonda de ferrocianeto de potássio no eletrodo bare não apresentam uma intensidade significativa (Figura 6.10 a voltagem verde), onde o pico anódico tem uma intensidade de 5 µA. O eletrodo modificado com GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, mostra um incremento na intensidade dos picos redox e são claramente visíveis (Figura 6.10 a) voltagem preto), onde o pico anódico é 59 µA. Sendo quase dez vezes maior a intensidade do eletrodo modificado do que o eletrodo sem modificar. Este comportamento é devido a boa condutividade e atividade eletrocatalítica do composto de GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3. A Figura 6.10. b mostra o voltagem do eletrodo modificado com nanofitas reduzidas (voltagem laranja), a intensidade dos picos redox não são visíveis, embora que, o sinal da corrente tenha incrementado, devido à boa condutividade e efeito capacitivo das nanofitas reduzidas. No entanto a falta de intensidade dos picos redox no eletrodo modificado com nanofitas é devida à pouca atividade eletrocatalítica do eletrodo. Uma vez que temos a plataforma do sensor modificada com GNRs\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_S3, já que este composto apresenta propriedades condutoras como eletrocatalíticas, imobilizamos a fita simples de DNA e fazemos o sensor (Figura 6.10. c). A imobilizado da cadeia simples DNA é (22 mer, ssDNA probe: 5'- CAA GCG GTG

CCA AGC CTT GCA GTA TCA CGA TCC AAA GGG -3'). Posteriormente foi colocado a cadeia complementar do DNA (DNA target: 5'- CCC TTT GGA TCG TGA TAC TGC AAG GCT TGG CAC CGC TTG -3'). Esta cadeia vai hibridizar formando a fita dupla do DNA. Em caso contrario onde a fita não é complementar, esta não hibridiza e não consegue a formação da fita dupla do DNA. A Figura 6.10 d, mostra o voltograma dos câmbios redox do DNA fita simples e fita dupla. O voltograma vermelho mostra a imobilização da fita simples do DNA, esta tem o incremento no pico anódico, devido que a cadeia da fita simples do DNA tem carga negativa e acrescenta a oxidação do sistema com uma corrente de 92  $\mu\text{A}$ . Posteriormente a Figura 6.10 d, mostra o voltograma azul, quando foi colocada a fita complementar, a corrente no sistema tem uma diminuição, devido que a fita simples do DNA é completada, e a corrente decresce 42  $\mu\text{A}$ . Por tanto fita dupla DNA quando esta completa tem carga positiva e decresce a corrente o que é indicativo para o sensor redox de DNA.

**Figura 6.10.** A) Voltograma do eletrodo sem modificar (verde), eletrodo modificado com GNRs\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_S3 (preto). B) Voltograma das nanofitas reduzidas (laranja). C) Esquema do sensor. D) voltogramas do sensor de DNA comparando o processo redox da fita simples e da fita complementar do DNA.



## 6.6. Conclusões.

O processo da síntese da decoração de NPs magnéticas nas nanofitas é similar ao processo do grafeno decorado. Embora as concentrações usadas para formação de NPs foram diferentes. Decoramos nanofitas de carbono com diferentes concentrações de ferro, devido que não queremos conglomerados de NPs magnéticas. Por tanto neste trabalho conseguimos obter nanofitas decoradas com três tipos de diferentes NPs, consideramos que a síntese S3 foi a indicada para aplicações, devido que as a que tem as nanopartículas distribuídas na nanofita sem conglomerados e apresenta uma boa atividade eletrocatalítica e propriedades magnéticas boas. As micrografias de TEM nos indicam que algumas nanopartículas estão cobertas com folhas de carbono, e NPs com tamanhos diferentes, este processo pode ser melhorado com um melhor controle de tempo de síntese. A espectroscopia de infravermelho mostra como o incremento da concentração do ferro, aumenta o modo de vibração da hidroxila e de alguns grupos de ferro, característico da magnetita. Conseguimos obter as nanofitas decoradas solúveis em água sendo uma vantagem para aplicações no campo da biomedicina, como o uso de biosensores. Embora as aplicações pode ser diversas para as nanofitas decoradas com NPs magnéticas.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS GERAL

As nanoestruturas de carbono sintetizadas foram obtidas usando o método de oxidação usando a mistura de ácidos e permanganato de potássio favorecendo a exfoliação do grafite e os nanotubos múltiplas camadas, assim foi possível a obtenção de nanoestruturas em grande escala de grafeno oxidado e nanofitas oxidadas de carbono. No método de oxidação para obtenção de nanoestruturas de carbono pode ser minimizado a produção de gases tóxicos, os quais são produzidos pela mistura de ácido com o permanganato de potássio. O processo de diminuição de gases tóxicos pode se conseguir baixando a temperatura conseguindo o processo mais limpo.

A obtenção de nanofitas e de grafeno reduzido foi para melhorar as propriedades de condutividade elétrica e a estrutura cristalina das amostras. O processo de redução é necessário, devido que no método de oxidação a rede cristalina do carbono é deformada pela introdução de grupos funcionais. Assim, neste trabalho reportamos um método considerado “verde”, onde usamos uma temperatura elevada para remoção de óxidos e recuperação da estrutura cristalina. Embora no processo de redução a recuperação da cristalinidade é parcial e precisa ser melhorado, estudando diferentes faixas de temperatura e ser usado um gás inerte no processo de redução, deste modo pode ser melhorado o processo “verde” para obtenção do grafeno oxidado reduzido.

As nanoestruturas foram decoradas com nanopartículas magnéticas para observar o comportamento do magnetismo no carbono e as nanopartículas. Posteriormente, o comportamento magnético pode ser detalhado com medidas de magnéticas a diferentes temperaturas, assim como a medida de Mössbauer. Além disso, pode ser realizadas novas síntese com diferentes tamanhos de nanopartículas magnéticas e assim observar o comportamento do carbono com as nanopartículas.

As aplicações neste trabalho foram desenvolvidas com sucesso e foi reportado pela primeira vez o uso de nanofitas de carbono decoradas com nanopartículas magnéticas para sensor de DNA, como trabalho futuro pode-se desenvolver o sensor com outro tipo de biomoléculas e fabricar um biosensor ou immunosensor.



## Referências

- 1 TOUR, J. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 163-171, JAN 14 2014.
- 2 VO, T. et al. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. **Nature Communications**, v. 5, FEB 2014.
- 3 DREXLER, K. Molecular engineering an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences**, v. 78, n. 9, p. 5275-5278, 1981.
- 4 TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351-372, AUG 2010.
- 5 AMSLER, M. et al. Prediction of a novel monoclinic carbon allotrope. **European Physical Journal B**, v. 86, n. 9, SEP 16 2013.
- 6 RAYMO, C.; W., C. Enlace químico II: Geometría molecular. In: MCGRAW-HILL (Ed.). **Química general**. Séptima. México, v.I, 2005. p.382-391. .
- 7 KURDYUMOV, A. et al. Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 7, p. 974-979, JUL 2011.
- 8 CARO, M. et al. Atomic and electronic structure of tetrahedral amorphous carbon surfaces from density functional theory: Properties and simulation strategies. **Carbon**, v. 77, p. 1168-1182, OCT 2014.
- 9 ROBERTSON, J.; OREILLY, E. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 35, n. 6, p. 2946-2957, FEB 15 1987.
- 10 BELENKOV, E.; GRESHNYAKOV, V. New polymorphic types of diamond. **Journal of Structural Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 409-417, MAY 2014.
- 11 STOYANOVA, A. et al. Electron correlation effects in diamond: A wave-function quantum-chemistry study of the quasiparticle band structure. **Physical Review B**, v. 89, n. 23, JUN 19 2014.
- 12 TAUT, M.; KOEPERNIK, K.; RICHTER, M. Electronic structure of stacking faults in hexagonal graphite. **Physical Review B**, v. 88, n. 20, NOV 7 2013.
- 13 TAUT, M. K, RICHTER, M. Electronic structure of stacking faults in rhombohedral graphite. **Physical Review B**, v. 90, n. 8, AUG 27 2014.
- 14 PALSER, A. Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 18, p. 4459-4464, SEP 15 1999.
- 15 KROTO, H. et al. C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985 1985.
- 16 IJIMA, S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution of electron microscopy. **Journal of Crystal Growth**, v. 50, n. 3, p. 675-683, 1980.
- 17 MACKAY, A. MATERIALS SCIENCE - Carbon crystals Wrapped up. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 336-337, SEP 27 1990.
- 18 UGARTE, D. et al., Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 707-709, OCT 22 1992.

- 19 OBERLIN, A. ENDO, M.; KOYAMA, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.
- 20 IIJIMA, S. et al., Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, NOV 7 1991.
- 21 IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. **Nature**, v. 364, n. 6439, p. 737-737, AUG 19 1993.
- 22 NOVOSELOV, K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, OCT 22 2004.
- 23 NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 30, p. 10451-10453, JUL 26 2005.
- 24 KRETININ, A. et al. Electronic Properties of Graphene Encapsulated with Different Two-Dimensional Atomic Crystals. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3270-3276, JUN 2014.
- 25 VIZUETE, M. et al. Endohedral and exohedral hybrids involving fullerenes and carbon nanotubes. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4370-4381, 2012.
- 26 CERON, M.; LI, F.; ECHEGOYEN, L. Endohedral fullerenes: the importance of electronic, size and shape complementarity between the carbon cages and the corresponding encapsulated clusters. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 258-264, APR 2014.
- 27 SAITO, S.; OSHIYAMA, A., Cohesive mechanism and energy bands of solid C60. **Physical Review Letters**, v. 66, n. 20, p. 2637-2640, MAY 20 1991.
- 28 LIU, B. et al. Nearly Exclusive Growth of Small Diameter Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes from Organic Chemistry Synthetic End-Cap Molecules. **Nano Letters**, v. 15, n. 1, p. 586-595, JAN 2015.
- 29 AJAYAN, P. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1799, JUL 1999.
- 30 HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one dimensional conductors graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579-1581, MAR 9 1992.
- 31 NOEL, Y.; DEMICHELIS, R. Nanotube systems. 2008. Disponível em: < [http://www.theochem.unito.it/crystal\\_tuto/mssc2008\\_cd/tutorials/nanotube/nanotube.html](http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/nanotube/nanotube.html) >.
- 32 KIM, K. et al. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes with purity enhancement and diameter control by liquid precursor Ar-H-2 plasma spraying. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 331-341, AUG 15 2014.
- 33 THOSTENSON, E.; REN, Z.; CHOU, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.
- 34 FATHI, D. A Review of Electronic Band Structure of Graphene and Carbon Nanotubes Using Tight Binding. **Journal of Nanotechnology**, p. 1-6, 2011.
- 35 LIMA, J.; MORAES, F. Indirect band gap in graphene from modulation of the Fermi velocity. **Solid State Communications**, v. 201, p. 82-87, JAN 2015.
- 36 XU, L. et al. Two dimensional Dirac carbon allotropes from graphene. **Nanoscale**, v. 6, n. 2, p. 1113-1118, 2014.

- 37 SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, JUL 2010.
- 38 WANG, Y. et al. Formation of carbon nanoscrolls from graphene nanoribbons: A molecular dynamics study. **Computational Materials Science**, v. 96, p. 300-305, JAN 2015.
- 39 NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. **Physical Review B**, v. 54, n. 24, p. 17954-17961, DEC 15 1996.
- 40 BASU, S.; BHATTACHARYYA, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 173, p. 1-21, OCT 2012.
- 41 WU, Z. et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. **Nano Energy**, v. 1, n. 1, p. 107-131, JAN 2012.
- 42 CAMPOS-DELGADO, J. et al. Bulk production of a new form of sp(2) carbon: Crystalline graphene nanoribbons. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2773-2778, SEP 2008.
- 43 MAHDIZADEH, S.; GOHARSHADI, E. Thermal conductivity and heat transport properties of graphene nanoribbons. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 8, JUL 15 2014.
- 44 BOWEN, C.; BUSCHHORN, S.; ADAMAKI, V. Manufacture and characterization of conductor-insulator composites based on carbon nanotubes and thermally reduced graphene oxide. **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 5, p. 765-774, MAY 2014.
- 45 HUMMERS, W.; OFFEMAN, R. PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- 46 VICULIS, L.; MACK, J.; KANER, R. A chemical route to carbon nanoscrolls. **Science**, v. 299, n. 5611, p. 1361-1361, FEB 28 2003.
- 47 ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, OCT 15 2013.
- 48 LU, Y.; YANG, X. Molecular simulation of graphene growth by chemical deposition on nickel using polycyclic aromatic hydrocarbons. **Carbon**, v. 81, p. 564-573, JAN 2015.
- 49 KIM, Y. et al. Direct growth of patterned graphene on SiO<sub>2</sub> substrates without the use of catalysts or lithography. **Nanoscale**, v. 6, n. 17, p. 10100-10105, 2014.
- 50 BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **The Royal Society**, v. 149, p. 249-259, 1859.
- 51 CHUA, C.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- 52 AYAN-VARELA, M. et al. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. **Carbon**, v. 75, p. 390-400, AUG 2014.
- 53 DREYER, D. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- 54 AKHAVAN, O. Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. **Carbon**, v. 81, p. 158-166, JAN 2015.
- 55 RYUZAKI, S. et al. Local charge transport properties of hydrazine reduced monolayer graphene oxide sheets prepared under pressure condition. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 9, SEP 1 2014.

- 56 SHIN, H. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987-1992, JUN 23 2009.
- 57 FERNANDE, M. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, APR 15 2010.
- 58 MARCANO, D. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **Acs Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, AUG 2010.
- 59 ZHAO, X. et al. Interactive Oxidation-Reduction Reaction for the in Situ Synthesis of Graphene-Phenol Formaldehyde Composites with Enhanced Properties. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 6, p. 4254-4263, MAR 26 2014.
- 60 TRAN, D.; KABIRI, S.; LOSIC, D. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. **Carbon**, v. 76, p. 193-202, SEP 2014.
- 61 ZHAO, B. et al. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 423-427, JAN 15 2012.
- 62 GHADIM, E. et al. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 183-188, MAY 15 2014.
- 63 CANO-MARQUEZ, A. et al. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1527-1533, APR 2009.
- 64 MURAYAMA, H.; MAEDA, T. A NOVEL FORM OF FILAMENTOUS GRAPHITE. **Nature**, v. 345, n. 6278, p. 791-793, JUN 28 1990.
- 65 WAN, W.; WANG, H. Study on the First-Principles Calculations of Graphite Intercalated by Alkali Metal (Li, Na, K). **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 10, p. 3177-3184, 2015.
- 66 ZHAO, J. et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions. **Chemical Physics Letters**, v. 358, n. 1-2, p. 77-82, MAY 24 2002.
- 67 JIAO, L. et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. **Nature**, v. 458, n. 7240, p. 877-880, APR 16 2009.
- 68 GUAN, L.; SHI, Z.; GU, Z. Exfoliation of single-walled carbon nanotube bundles under electron beam irradiation. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1101-1103, 2005.
- 69 KIM, K.; SUSSMAN, A.; ZETTL, A. Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes. **Acs Nano**, v. 4, n. 3, p. 1362-1366, MAR 2010.
- 70 ELIAS, A. et al. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 366-372, FEB 2010.
- 71 KOSYNKIN, D. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, v. 458, n. 7240, p. 872-U5, APR 16 2009.
- 72 YANG, X. et al. Two-dimensional graphene nanoribbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 13, p. 4216+, APR 2 2008.
- 73 BASAGNI, A. et al. Molecules-Oligomers-Nanowires-Graphene Nanoribbons: A Bottom-Up Stepwise On-Surface Covalent Synthesis Preserving Long-Range Order. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 5, p. 1802-1808, FEB 11 2015.

- 74 CUI, P. et al. Nonvolatile Memory Device Using Gold Nanoparticles Covalently Bound to Reduced Graphene Oxide. **Acs Nano**, v. 5, n. 9, p. 6826-6833, SEP 2011.
- 75 PARK, S.; RUOFF, R. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217-224, APR 2009.
- 76 HWANG, Y. et al. The addition of functionalized graphene oxide to polyetherimide to improve its thermal conductivity and mechanical properties. **Polymers For Advanced Technologies**, v. 25, n. 10, p. 1155-1162, OCT 2014.
- 77 PRUNA, A.; PULLINI, D.; BUSQUETS, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 5, MAY 2013.
- 78 MANCINELLI, P. et al. Electrical ac and dc behavior of epoxy nanocomposites containing graphene oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 18, MAY 10 2015.
- 79 STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, JUN 2007.
- 80 GAO, X.; JANG, J.; NAGASE, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 832-842, JAN 21 2010.
- 81 TANAKA, H.; OBATA, S.; SAIKI, K. Reduction of Graphene Oxide in Solution by Radical Treatment. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 3, p. 328-330, MAR 5 2014.
- 82 QIU, L. et al. Effects of hydrazine hydrate treatment on the performance of reduced graphene oxide film as counter electrode in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 339-343, NOV 15 2014.
- 83 TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, L. et al. Investigation of Borohydride Oxidation on Graphene Supported Gold-Copper Nanocomposites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. F1237-F1242, 2014.
- 84 CHUA, C.; PUMERA, M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. **Journal of Materials Chemistry a**, v. 1, n. 5, p. 1892-1898, 2013.
- 85 AHMAD, T. Reviewing the Tannic Acid Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles. **Journal of Nanotechnology**, v. 954206, p. 11, 2014.
- 86 CHEN, J. et al. Influence of Thermal Reduction Temperature on the Humidity Sensitivity of Graphene Oxide. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 5, p. 418-423, 2015.
- 87 LIANG, X. et al. X-ray absorption spectroscopy study on the thermal and hydrazine reduction of graphene oxide. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 196, p. 89-93, OCT 2014.
- 88 SINGH, M. et al. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp(2)/sp(3) fraction. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 236-242, JAN 30 2015.
- 89 HIRSCH, A. Unzipping Carbon Nanotubes: A Peeling Method for the Formation of Graphene Nanoribbons. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 36, p. 6594-6596, 2009.
- 90 PINAULT, M. et al. Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD. **Carbon**, v. 43, n. 14, p. 2968-2976, NOV 2005.

- 91 NIKOLAEV, P. et al. Discovery of Wall-Selective Carbon Nanotube Growth Conditions via Automated Experimentation. **Acs Nano**, v. 8, n. 10, p. 10214-10222, OCT 2014.
- 92 HIGGINBOTHAM, A. et al. Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. **Acs Nano**, v. 4, n. 4, p. 2059-2069, APR 2010.
- 93 LIN, J. et al. Iron Oxide Nanoparticle and Graphene Nanoribbon Composite as an Anode Material for High- Performance Li-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 14, p. 2044-2048, APR 2014.
- 94 LI, L.; KOVALCHUK, A.; TOUR, J. SnO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanoribbons as anodes for lithium ion batteries with enhanced cycling stability. **Nano Research**, v. 7, n. 9, p. 1319-1326, SEP 2014.
- 95 LI, L.; RAJI, A.; TOUR, J. Graphene-Wrapped MnO<sub>2</sub>-Graphene Nanoribbons as Anode Materials for High-Performance Lithium Ion Batteries. **Advanced Materials**, v. 25, n. 43, p. 6298-6302, NOV 20 2013.
- 96 HASANI, A. et al. Visible Light-Assisted Photoreduction of Graphene Oxide Using CdS Nanoparticles and Gas Sensing Properties. **Journal of Nanomaterials**, 2015.
- 97 LIN, J. et al. Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO<sub>2</sub> Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. **Acs Nano**, v. 7, n. 7, p. 6001-6006, JUL 2013.
- 98 ZHU, X. et al. Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Acs Nano**, v. 5, n. 4, p. 3333-3338, APR 2011.
- 99 YI ZHANG, B. C. et al. **Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide**. *Nanoscale*. v 3, 1446 p. 2011.
- 100 UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111-123, NOV 2013.
- 101 HUH, S. X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers. **Carbon**, v. 78, p. 617-621, NOV 2014.
- 102 KIM, N. et al. Infrared spectroscopy of large scale single layer graphene on self assembled organic monolayer. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 4, JAN 27 2014.
- 103 YANG, S. et al. Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 4, p. 1544-1552, FEB 2015.
- 104 CANCEADO, L. et al. General equation for the determination of the crystallite size L-a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, APR 17 2006.
- 105 MALLET-LADEIRA, P. et al. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. **Carbon**, v. 80, p. 629-639, DEC 2014.
- 106 CANCEADO, L. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, AUG 2011.
- 107 DAS, A.; CHAKRABORTY, B.; SOOD, A. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 579-584, JUN 2008.
- 108 KOBAYASHI, T. et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 2, JAN 14 2013.

- 109 BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 8, p. 574-578, AUG 2010.
- 110 YAMADA, T.; ISHIHARA, M.; HASEGAWA, M. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 532, p. 89-93, APR 1 2013.
- 111 TUINSTRA, F.; KOENIG, J. RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-8, 1970.
- 112 COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. Encyclopedia of Analytical Chemistry. LTD, J. W. A. S. Chichester: 10815–10837 p. 2000.
- 113 GONZALEZ-BARRIUSO, M. et al. Synthesis and characterisation of reduced graphene oxide from graphite waste and HOPG. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. 3, p. 192-195, APR 2015.
- 114 OVSIENKO, I. et al. Influence of chemical treatment on the microstructure of nanographite. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 211, n. 12, p. 2765-2772, DEC 2014.
- 115 ACIK, M. et al. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19761-19781, OCT 13 2011.
- 116 FARIA, A. et al. Unveiling the Role of Oxidation Debris on the Surface Chemistry of Graphene through the Anchoring of Ag Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 21, p. 4080-4087, NOV 13 2012.
- 117 FERRARI, A.; BASKO, D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235-246, APR 2013.
- 118 CENCADO, L. et al. Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. **Physical Review B**, v. 66, n. 3, JUL 15 2002.
- 119 DRESSELHAUS, M. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355-5377, DEC 13 2010.
- 120 FERRARI, A. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, NOV 3 2006 2006. ISSN 0031-9007.
- 121 FERRARI, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, JUL 2007.
- 122 RAO, C. et al. Graphene, the new nanocarbon. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2457-2469, 2009.
- 123 CHEE, S. et al. Influence of parent graphite particle size on the electrochemistry of thermally reduced graphene oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 37, p. 12794-12799, 2012.
- 124 HERZIGER, F.; MAULTZSCH, J. Influence of the layer number and stacking order on out-of-plane phonons in few-layer graphene. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 250, n. 12, p. 2697-2701, DEC 2013.
- 125 DRESSELHAUS, M. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751-758, MAR 2010.

- 126 XIE, L. et al. Graphene Nanoribbons from Unzipped Carbon Nanotubes: Atomic Structures, Raman Spectroscopy, and Electrical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 27, p. 10394-10397, JUL 13 2011.
- 127 CHINH, N. et al. Adsorptive interaction of bisphenol A with mesoporous titanosilicate/reduced graphene oxide nanocomposite materials: FT-IR and Raman analyses. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, SEP 3 2014.
- 128 HWANG, J. et al. Imaging layer number and stacking order through formulating Raman fingerprints obtained from hexagonal single crystals of few layer graphene. **Nanotechnology**, v. 24, n. 1, JAN 11 2013.
- 129 GUARDIA, L. et al. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 1014-1024, MAR 2012.
- 130 AKHAVANA O., A. R., GHOLIZADEHB H.T., GHORBANIA F. Hydrogen-rich water for green reduction of graphene oxide suspensions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. xxx, n. xxx, p. xxx, 2015.
- 131 TACHIKAWA, T. et al. Interfacial electron transfer dynamics in dye-modified graphene oxide nanosheets studied by single-molecule fluorescence spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 12, p. 4244-4249, 2012.
- 132 TIAN, X. et al. Optical and electronic properties of thin films and solutions of functionalized forms of graphene and related carbon materials. **Carbon**, v. 72, p. 82-88, JUN 2014.
- 133 LOTYA, M. et al. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. **Acs Nano**, v. 4, n. 6, p. 3155-3162, JUN 2010.
- 134 LIN, J. et al. 3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors with High Electrochemical Performance. **Nano Letters**, v. 13, n. 1, p. 72-78, JAN 2013.
- 135 XIAO, B. et al. Graphene Nanoribbons Derived from the Unzipping of Carbon Nanotubes: Controlled Synthesis and Superior Lithium Storage Performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 881-890, JAN 16 2014.
- 136 SHINDE, D.; MAJUMDER, M.; PILLAI, V. Counter-ion Dependent, Longitudinal Unzipping of Multi-Walled Carbon Nanotubes to Highly Conductive and Transparent Graphene Nanoribbons. **Scientific Reports**, v. 4, MAR 13 2014.
- 137 SHINDE, D. et al. Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4168-4171, MAR 30 2011 2011.
- 138 BERBER, S.; TOMANEK, D. Stability differences and conversion mechanism between nanotubes and scrolls. **Physical Review B**, v. 69, n. 23, JUN 2004.
- 139 LIU, Z. et al. Carbon nanoscroll from C4H/C4F-type graphene superlattice: MD and MM simulation insights. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 3441-3450, 2015.
- 140 LAVIN, J. et al. Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, n. 7, p. 1123-1130, 2002.
- 141 MANIWA, Y. et al. Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An x-ray diffraction study. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, AUG 15 2001.



- 142 SALEH, T.; GUPTA, V. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 371, p. 101-106, APR 1 2012.
- 143 GUPTA, VINOD K, SALEHA, A. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 337-344, OCT 15 2011.
- 144 XU, G. et al. Nanotube structure revealed by high-resolution X-ray diffraction. **Advanced Materials**, v. 13, n. 4, p. 264-+, FEB 19 2001.
- 145 KIANG, C. et al. Size effects in carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 9, p. 1869-1872, AUG 31 1998.
- 146 STEFANI, D. et al. Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 391-396, MAY 15 2011.
- 147 HER, S.; LAI, C. Dynamic Behavior of Nanocomposites Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2274-2284, JUN 2013.
- 148 SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 185-191, FEB 2010.
- 149 COSTA, S. et al. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Materials Science-Poland**, v. 26, n. 2, p. 433-441, 2008.
- 150 CHENG, G. et al. Carbon scrolls from chemical vapor deposition grown graphene. **Carbon**, v. 76, p. 257-265, SEP 2014.
- 151 JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, OCT 16 2003.
- 152 VANACORE, G. M.; VAN DER VEEN, R. M.; ZEWEIL, A. H. Origin of Axial and Radial Expansions in Carbon Nanotubes Revealed by Ultrafast Diffraction and Spectroscopy. **ASCNano**, v. 9, p. 1721-1729, 2015.
- 153 ROY, D. et al. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of carbon nanoscrolls. **Chemical Physics Letters**, v. 465, n. 4-6, p. 254-257, NOV 13 2008.
- 154 SCHAPER, A. et al. Comparative Studies on the Electrical and Mechanical Behavior of Catalytically Grown Multiwalled Carbon Nanotubes and Scrolled Graphene. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3295-3300, AUG 2011.
- 155 WONG, C.; PUMERA, M. Unscrolling of multi-walled carbon nanotubes: towards micrometre-scale graphene oxide sheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 20, p. 7755-7759, 2013.
- 156 ECKMANN, A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3925-3930, AUG 2012.
- 157 JIANG, S. et al. Tuning nondoped carbon nanotubes to an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction by localizing the orbital of the nanotubes with topological defects. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14262-14269, 2014.
- 158 RYU, S. et al. Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons. **Acs Nano**, v. 5, n. 5, p. 4123-4130, MAY 2011.

- 159 FATHI, M. et al. Synthesis and electrochemical investigation of polyaniline/unzipped carbon nanotube  
composites as electrode material in supercapacitors. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 345-356, DEC 2014.
- 160 WANG, Z. et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Sandwich-Type Biosensor Using Modified Gold  
Nanoparticles as Colorimetric Probes for the Detection of Dopamine. **Materials**, v. 6, n. 12, p. 5690-  
5699, DEC 2013.
- 161 GOTIC, M.; MUSIC, S. Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from  
FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834, p. 445-453, MAY 27 2007.
- 162 CHENG, K. et al. Preparation and biological characterization of hollow magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C  
nanoparticles as drug carriers with high drug loading capability, pH-control drug release and MRI  
properties. **Biomaterials Science**, v. 1, n. 9, p. 965-974, 2013.

## ANEXO 1-1

| Reagentes                                  |                                                               |               |                  |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|------------------|
| Método de Hummers                          |                                                               |               |                  |
| Nome do reagente                           | Siglas                                                        | Fornecedor    | Pureza (%)       |
| Ácido sulfúrico                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | Fmaia         | 95-97            |
| Nitrato de sódio                           | NaNO <sub>3</sub>                                             | Vetec         | 99,0             |
| Permanganato de potássio                   | KMnO <sub>4</sub>                                             | Fmaia         | 99,0             |
| Água oxigenada                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                 | Dinâmica      | NI               |
| Ácido clorídrico                           | HCl                                                           | Fmaia         | 37,0             |
| Água deionizada                            | H <sub>2</sub> O                                              | -----         | 18,2 MΩ·cm       |
| Álcool etílico                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                          | Fmaia         | 95,0             |
| Grafite                                    | C, Pó < 45µm                                                  | Sigma Aldrich | 99,99            |
| Processos de reduções                      |                                                               |               |                  |
| Nome do reagente                           | Siglas                                                        | Fornecedor    | Pureza (%)       |
| Hidrazina                                  | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | -----         | 64-65            |
| Hidreto de sódio e boro                    | NaBH <sub>4</sub>                                             | Vetec         | NI* <sup>3</sup> |
| Álcool etílico                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                          | Fmaia         | 95,0             |
| Grafeno oxidado _magnéticas nanoparticulas |                                                               |               |                  |
| Nome do reagente                           | Siglas                                                        | Fornecedor    | Pureza (%)       |
| Cloreto de ferro III hexahidratado         | FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O                         | Vetec         | 99,0             |
| Ureia                                      | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                             | Vetec         | NI* <sup>3</sup> |
| Cloreto de ferro II tetra hidratado        | FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O                         | Sigma Aldrich | >99,0            |
| Hidróxido de sódio                         | NaOH                                                          | Fmaia         | 97,0             |
| Ácido clorídrico                           | HCl                                                           | Fmaia         | 37,0             |
| Nanofitas oxidadas e nanofitas reduzidas   |                                                               |               |                  |
| Nome do reagente                           | Siglas                                                        | Fornecedor    | Pureza (%)       |
| Ácido sulfúrico                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | Fmaia         | 95-97            |
| Nitrato de sódio                           | NaNO <sub>3</sub>                                             | Fmaia         | NI* <sup>3</sup> |
| Permanganato de potássio                   | KMnO <sub>4</sub>                                             | Fmaia         | 99,0             |
| Água oxigenada                             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                 | Dinâmica      | NI* <sup>3</sup> |
| Ácido clorídrico                           | HCl                                                           | Fmaia         | 37,0             |
| Álcool etílico                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                          | Fmaia         | 95,0             |
| Hidrazina                                  | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | -----         | 64-65            |

## ANEXO 2-1

## 3.3. Espectroscopia Raman do grafeno oxidado pó.

O espectro Raman do GO-P é similar ao grafeno danificado que foi reportado pela Mildred S. Dresselhaus e colaboradores<sup>125</sup>. A Figura 3.11 mostra as posições do pico D ( $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ ), o pico G ( $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1606\text{ cm}^{-1}$ ), pico 2D ( $\sim 2622\text{ cm}^{-1}$ ), o pico D+D' ( $\sim 2897\text{ cm}^{-1}$ ) e 2D' ( $\sim 3174\text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 3.11.** Espectro Raman do grafeno oxidado pó. A) Os picos característicos D,G,2D,D+D',2D'. B) O pico D não apresenta deconvolução significantes. C) O pico G e pico D'. D) O pico 2D, D+D', e 2D'.

