



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PADRÕES
IMPRESSOS A LASER EM FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Douglas Ferreira Dantas

Campo Grande – MS
Março, 2019

ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PADRÕES IMPRESSOS A LASER EM FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO

Douglas Ferreira Dantas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves

Campo Grande – MS

Março, 2019

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais e meu irmão, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu orientador, Professor Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves pela oportunidade, paciência e apoio na condução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves pelo apoio e colaborações com o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus colegas de mestrado pela amizade e apoio nas horas de dificuldades.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PADRÕES IMPRESSOS A LASER EM FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO

RESUMO

Grafeno é um material que tem se revelado promissor para a indústria eletrônica. É composto por uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp^2 organizados em uma estrutura bidimensional (2D). Possui excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e elétricas. De maneira alternativa, o grafeno pode ser obtido a partir do grafite natural por meio de um processo de oxidação, originando o chamado óxido de grafeno (GO). Nesse processo grupos funcionais contendo oxigênio se instalam nas camadas de átomos de carbono minimizando a condutividade elétrica do material. Esse efeito pode ser suavizado a partir da redução a laser que promove a remoção desses grupos. O presente trabalho reporta os resultados obtidos da análise da condutividade elétrica de padrões impressos a laser em filmes de óxido de grafeno sintetizado através do método de *Hummers* modificado e depositado sobre um substrato de acetato de celulose. Na referida análise foi observada a influência de alguns parâmetros nas propriedades elétricas dos padrões reduzidos, tais como: quantidade de material depositada sobre o substrato, potência do laser, tempo de queima, meio ao qual a amostra estava inserida durante a redução e quantidade de passagens do laser sobre um mesmo padrão de impressão. A caracterização das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia Raman. O menor valor de resistência de folha obtido pelo método de Van der Pauw foi igual a $0,9 \Omega/\text{sq}$.

Palavras-Chave: grafeno, óxido de grafeno, resistência de folha, laser

ELECTRICAL CONDUCTIVITY ANALYSIS OF LASER PRINTED PATTERNS IN GRAPHENE OXIDE FILMS

ABSTRACT

Graphene is a material that has proved to be promising for the electronics industry. It consists of a monolayer of carbon atoms with sp^2 hybridization organized into a two-dimensional (2D) structure. It has excellent mechanical, optical, thermal and electrical properties. Alternatively, graphene can be obtained from graphite by means of an oxidation process, giving rise to the so-called graphene oxide (GO). In this process functional groups containing oxygen settle in the layers of carbon atoms minimizing the electrical conductivity of the material. This effect can be smoothed from the laser reduction that promotes the removal of these groups. The present work reports the results obtained from the analysis of the electrical conductivity of laser printed patterns on graphene oxide films synthesized by the modified *Hummers* method and deposited on a cellulose acetate substrate. In this analysis, the importance of some parameters on the electrical properties of the reduced standards was observed, such as: amount of material deposited on the substrate, laser power, burning time, environment to which the sample was inserted during the reduction and quantity of laser passes over the same printing pattern. The characterization of the samples was performed through a scanning electron microscopy (SEM) and a Raman spectroscopy. Sheet resistance as low as 0,9 M Ω /sq were obtained from reduced graphene oxide films.

Keywords: graphene, graphene oxide, sheet resistance, laser

Lista de Figuras

Figura 1. Alótropos do átomo de carbono	13
Figura 2. Células hexagonais de átomos de carbono tipo colmeia.	15
Figura 3. Estrutura atômica do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	19
Figura 4. Espalhamento da luz em uma amostra.	22
Figura 5. Espectro Raman com as principais bandas características do grafeno.	23
Figura 6. Espectro Raman do GO e rGO.	24
Figura 7. Geometria de Van der Pauw formato “folha de trevo”.	25
Figura 8. Óxido de grafeno sintetizado.	27
Figura 9. Óxido de grafeno concentrado.	28
Figura 10. Filme de óxido de grafeno dimensionado.	29
Figura 11. Foto ilustrativa do gravador a laser NEJE DK-5.	30
Figura 12. Dimensões do padrão de impressão.	31
Figura 13. Folha de trevo dimensionada.	31
Figura 14. Filme polarizador	32
Figura 15. Potenciômetro de precisão multivoltas.	32
Figura 16. Potenciômetro de precisão mapeado.	33
Figura 17. Pontos de contato de medição da resistência elétrica com multímetro.	34
Figura 18. Filmes de GO2 e GO6 reduzidos no formato de Folha de Trevo.	34
Figura 19. Microscópio Eletrônico de Varredura. Pulverizador a vácuo.	35
Figura 20. Amostras recobertas por fina camada de ouro.	36
Figura 21. Filme de óxido de grafeno GO2, GO4 e GO6.	37
Figura 22. Pontos do substrato expostos pela explosão do GO.	39
Figura 23. Região de filme de GO reduzido com pontos sobrepostos.	40
Figura 24. Imagem MEV de interface entre GO e rGO.	41
Figura 25. Imagem MEV rGO do filme GO6.	41
Figura 26. Imagem MEV rGO do filme GO4.	42
Figura 27. Imagem MEV rGO do filme GO2.	42
Figura 28. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO2.	43
Figura 29. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO4.	44
Figura 30. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO6.	45
Figura 31. Resistência elétrica em função do tempo de queima.	46
Figura 32. Resistência elétrica para altas potências	47
Figura 33. Dependência da potência do laser na redução do GO.	48
Figura 34. Resistência elétrica dos padrões reduzidos em até 3 passagens.	50
Figura 35. Resistência elétrica de filme umedecido em água deionizada.	51
Figura 36. Filmes de óxido de grafeno GO2, GO4 e GO6 com padrões impressos.	52
Figura 37. Resistência elétrica de padrões impressos em filmes GO2, GO4 e GO6.	53

Lista de tabelas

Tabela 1. Resistência de folha de filmes de GO reduzidos.....	26
Tabela 2. Tipos de filmes de óxido de grafeno, massa e tempo de filtração	29
Tabela 3. Etapas de obtenção da resistência vertical e horizontal.....	35
Tabela 4. Parâmetros de impressão testes preliminares.	38
Tabela 5. Resistência de folha dos filmes de GO reduzidos.	54

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
Lista de Figuras	6
Lista de tabelas	7
SUMÁRIO	8
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivos Gerais	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. ALÓTROPAS DO ÁTOMO DE CARBONO	13
4. GRAFENO	15
4.1. Propriedades e aplicações	15
4.2. Métodos de síntese do grafeno	16
4.2.1. Microclivagem.....	16
4.2.2. Crescimento epitaxial sobre cristal de carbeto de silício	17
4.2.3. Deposição química em fase vapor.....	17
4.2.4. Esfoliação química.....	18
4.3. Redução do óxido de grafeno a laser.....	19
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	21
5.2. Espectroscopia Raman	21
5.3. Método de Van der Pauw	24
6. MATERIAIS E MÉTODOS	27
6.1. Síntese e preparação do óxido de grafeno para produção de filmes	27
6.2. Preparação do filme de óxido de grafeno.....	28
6.3. Redução a laser do óxido de grafeno.....	29
6.4. Imagens padrão de redução.....	30
6.5. Adaptações iniciais de equipamentos	32
6.6. Medição da resistência ôhmica dos padrões impressos	33

6.7.	Determinação da Resistência de Folha	34
6.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura de filmes de GO e rGO	35
6.9.	Espectroscopia Raman de filmes de GO e rGO	36
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
7.1.	Qualidade dos filmes de GO e suas características físicas	37
7.2.	Testes preliminares de redução	37
7.3.	Microscopia ótica de varredura dos filmes de GO e rGO	40
7.4.	Espectroscopia Raman dos filmes de GO	42
7.5.	Análise da dependência do tempo de queima	45
7.6.	Análise da dependência da potência do laser	48
7.7.	Análise da redução em função da quantidade de passagens	49
7.8.	Análise sumária da redução em filme úmido	50
7.9.	Análise da influência da quantidade de material depositado	52
7.10.	Resistência de folha de filmes de óxido de grafeno reduzido	53
	CONCLUSÃO	55
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	APÊNDICE A – Determinação da Concentração de Óxido de Grafeno	64

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais para aplicação em dispositivos eletrônicos tem sido intensificada, principalmente, por aqueles materiais que evitem danos ao meio ambiente [1], bem como possibilitem alto desempenho, baixo custo e alta escalabilidade [2]. Entre os materiais conhecidos, o grafeno é um dos que possui um grande potencial para a solução dessas limitações.

O grafeno é formado por uma camada monoatômica plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 em uma estrutura bidimensional (2D) [3]. É um material que possui alta condutividade elétrica [4] e térmica [4,5]. Além disso, o grafeno é um material leve [5], que apresenta alta resistência mecânica [1] e alta transparência [6].

Entre outros métodos, a obtenção do grafeno pode ser realizada a partir esfoliação química do grafite [1]. Nesse processo são obtidas camadas de grafeno isoladas a partir da oxidação e esfoliação do grafite. O material resultante desse processo, o óxido de grafeno (GO), não é o grafeno puro, pois, devido à interação do grafite com os reagentes químicos, possui em sua estrutura alguns defeitos que modificam algumas de suas propriedades [1]. Por exemplo, enquanto o grafeno é um material condutor, o óxido de grafeno é um material isolante [2, 7, 8, 9]. Apesar disso, existem tratamentos de redução que permitem eliminar parte desses defeitos, restaurando, nesse caso, sua condutividade elétrica [8]. Essa redução pode ser feita quimicamente (com a adição de reagentes químicos) ou termicamente (aquecendo o material por meio de fontes de calor) [8, 9].

Entender as características químicas e o comportamento elétrico do óxido de grafeno pode permitir o desenvolvimento de dispositivos e equipamentos eletrônicos que possuam alto desempenho, de modo que sejam viáveis econômica e tecnicamente. Ademais, o óxido de grafeno possui potencial para ser empregado na produção de supercapacitores [2]; sensores eletroquímicos, biossensores, dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, transistores [6]; eletrônicos flexíveis, eletrodos transparentes, armazenadores de hidrogênio [10]; células solares, catalizadores suportes em células combustíveis [11]; entre outros.

À vista disso, diversos trabalhos relacionados ao estudo de compostos e desenvolvimento de dispositivos baseados em grafeno foram realizados. Por exemplo, Gao et al. (2011) estudaram a condutividade iônica e outras propriedades elétricas de

supercapacitores impressos a laser em filmes de óxido de grafite hidratado, os quais obtiveram como resultado boa estabilidade cíclica e capacidade de armazenamento de energia comparável à supercapacitores existentes [2]. Também, Chang et al. (2015) fabricaram sensores para a detecção elétrica de glicose através da impressão por irradiação de laser ultravioleta de padrões em superfície de multicamadas de grafeno, indicando que esses dispositivos fabricados podem ser empregados em centrais de diagnósticos para testes ou monitoramento de diabetes [12].

Isto posto, esse projeto tem como objetivo analisar a condutividade elétrica de padrões impressos a laser em filmes de óxido de grafeno (GO), variando a quantidade de material depositado sobre o substrato e os parâmetros de impressão. Para isso, ele foi organizado em duas partes: a primeira, composta pela obtenção do óxido de grafeno, preparação dos filmes e impressão dos padrões; e a segunda, composta pela medição da resistência elétrica e resistência de folha dos padrões impressos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Esse projeto tem como objetivo analisar a condutividade elétrica de padrões impressos a laser em filmes de óxido de grafeno (GO), variando a quantidade de material depositado sobre o substrato e os parâmetros de impressão do laser.

2.2. Objetivos Específicos

1. Analisar a capacidade de produção de padrões impressos a laser em filmes de óxido de grafeno, a partir da avaliação dos parâmetros de impressão, tais como: dimensão do padrão, quantidade de passagens, potência do laser, tempo de queima, a fim de obter uma boa resolução de impressão dos padrões;

2. Produzir filmes de óxido de grafeno com diferentes quantidades de material depositado sobre o substrato; e

3. Determinar quais os parâmetros de produção de filmes de óxido de grafeno e de impressão a laser que resultam em melhor condutividade elétrica.

3. ALÓTROPOS DO ÁTOMO DE CARBONO

O carbono é importante para muitas aplicações tecnológicas, desde medicamentos até materiais sintéticos. Essa função é uma consequência da capacidade do carbono de se ligar a si mesmo e a quase todos os elementos em uma variedade quase ilimitada, sejam eles metálicos ou não metálicos. Do carbono vem as fibras mais resistentes, um dos melhores lubrificantes (grafite), o cristal mais resistente e o material mais duro (diamante), um material essencialmente não cristalino (carbono vítreo), um dos melhores absorventes de gás (carvão ativado) e uma das melhores barreiras de gás Hélio (carbono vítreo) [13].

O carbono possui diversas formas alotrópicas [14] que despertam o interesse de pesquisadores das principais áreas da ciência [15]. Dentre elas, as mais conhecidas são: grafite, diamante, fulereno, nanotubo de carbono de parede simples, nanotubo de carbono de parede múltipla e grafeno [16]. A Figura 1 ilustra as estruturas anteriormente mencionadas.

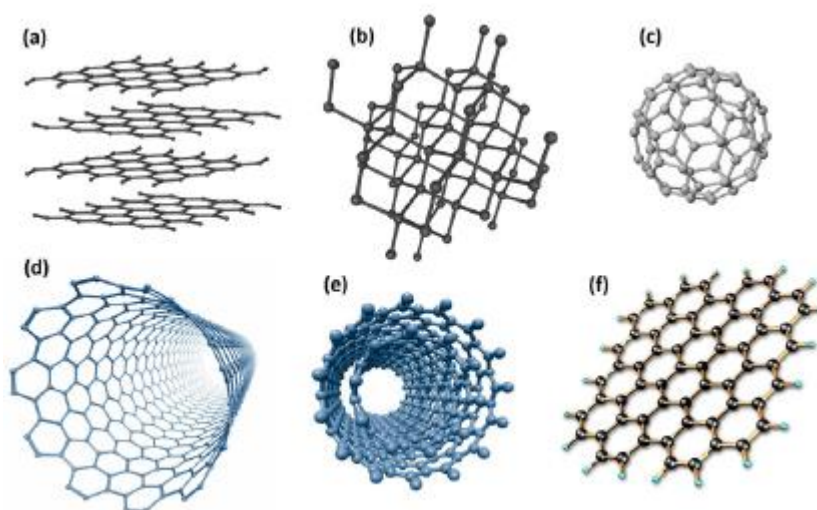


Figura 1. Alótropos do átomo de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; e f) grafeno.

Fonte: ZARBIN; OLIVEIRA (2013)

Tais formas alotrópicas são distinguidas pelos diferentes arranjos em sua estrutura atômica, devido especialmente às hibridizações do carbono [17]. A estrutura atômica do grafite, por exemplo, consiste em camadas planas de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , ligadas umas às outras através de força de van der Waals

[18]. Contudo, forças de Van der Waals são fracas e podem facilmente serem anuladas. Isso permite que as camadas sejam facilmente deslizadas – desprendidas uma das outra, principal razão de o grafite ser um material macio. Ele tem diversas aplicações industriais, podendo, por exemplo, ser utilizado para a fabricação de fibras extremamente resistentes e de lubrificantes [13].

O diamante, por outro lado, é um material extremamente duro [18]. Isso é devido à grande densidade de fortes ligações carbono-carbono provenientes de átomos de carbono hibridizados na forma sp^3 , arranjados em uma estrutura tridimensional – estrutura tetraédrica [19]. Além de ser uma pedra preciosa popular, o diamante é aplicado principalmente em ferramentas de corte e polimento industrial [18].

As ligações químicas no fulereno são similares às ligações presentes no grafite. Entretanto, a quantidade de carbonos ligantes vizinhos e seus arranjos permitem a formação de uma estrutura esférica (dimensão 0D) em escala nanométrica [19].

Em geral, os nanotubos de carbono são estruturas com formato cilíndrico de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , que possuem alta flexibilidade, baixa densidade de massa [20] e tamanho em escala nanométrica [21]. Sua nanoestrutura confere a esse material excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e magnéticas [22].

4. GRAFENO

4.1. Propriedades e aplicações

Grafeno é um material constituído por átomos de carbono organizados em uma estrutura bidimensional (2D). Nessa estrutura os átomos estão dispostos em células hexagonais e apresentam hibridização na forma sp^2 [23]. A espessura teórica de sua camada é igual 0,34 nm [10]. A Figura 2 ilustra a estrutura atômica do grafeno.

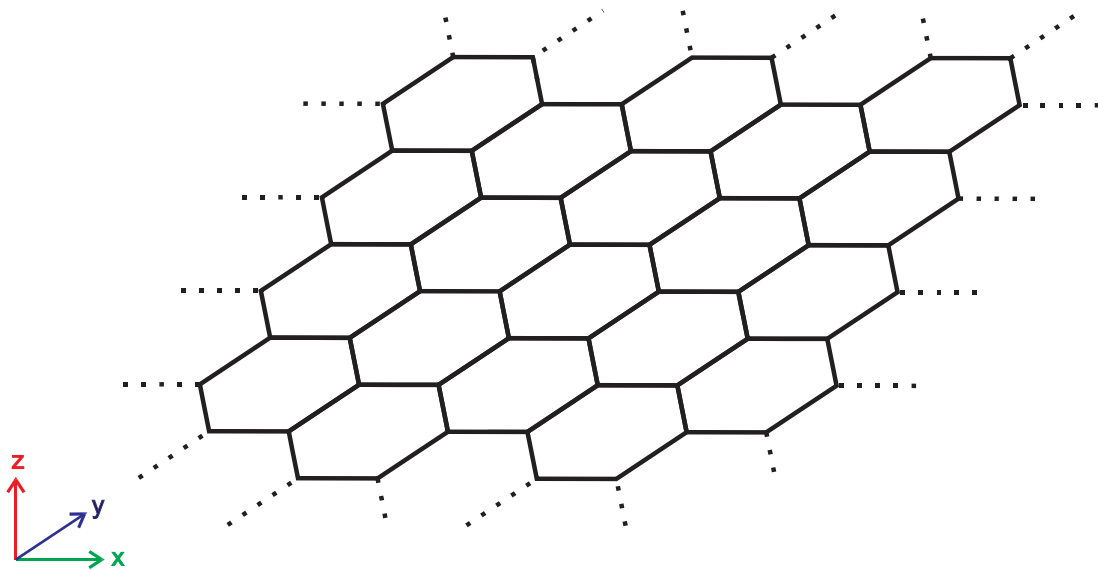


Figura 2. Células hexagonais de átomos de carbono tipo colmeia.

Essa camada plana de átomos de carbono, da qual o grafeno é constituído, é considerada o elemento de construção básico de outros materiais gráfiticos de diferentes dimensões, tais como o grafite, fulerenos e nanotubos de carbono [24]. Apesar de ser comum à diversos materiais, o grafeno isolado era admitido apenas teoricamente, pois sua estrutura era considerada termodinamicamente instável [23]. Foi então que, em 2004, Novoselov e Geim, pesquisadores da Universidade de Manchester, obtiveram monocamadas de grafeno isoladas por meio da técnica de microclivagem [24], estimulando o desenvolvimento de novas pesquisas tecnológicas nessa área.

No grafeno os átomos de carbono estão arranjados em uma estrutura com geometria trigonal plana. Nessa estrutura três dos elétrons da camada de valência de cada átomo estão dispostos em um mesmo plano espacial e um quarto elétron está disposto em um plano perpendicular. Os átomos de carbono dessa estrutura se ligam

uns aos outros por meio de ligações σ [25], que são ligações altamente direcionais e difíceis de quebrar, e por meio de ligações π , que são ligações fracas [26] que possibilitam que alguns elétrons se locomovam ou sejam excitados para níveis mais energéticos facilmente [27].

O grafeno possui uma condutividade elétrica na ordem de 10^8 S/m [4] e condutividade térmica entre 3000 a 5000 W/m.K, a temperatura ambiente [4,5]. Além disso, é um material com densidade igual a 2,2 g/cm³ [5], resistência à tração igual a 130 GPa e módulo de Young igual a 1 TPa [28]. Sua transmitância ótica para comprimentos de onda entre 400 e 800 nm é igual a 97,7% [29].

Em virtude de suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e óticas, o grafeno pode ser empregado nas mais diversas áreas da tecnologia. Pode ser empregado na produção de supercapacitores [2]; sensores eletroquímicos, biossensores, dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, transistores [6]; eletrônicos flexíveis, eletrodos transparentes, armazenadores de hidrogênio [10]; células solares, catalizadores suportes em células combustíveis [11]; entre outros.

4.2. Métodos de síntese do grafeno

Entre outras maneiras, o grafeno pode ser obtido por meio dos seguintes métodos: microclivagem do grafite, crescimento epitaxial sobre cristal de carbeto de silício, deposição química em fase vapor e esfoliação química do grafite. A seguir, serão apresentados os princípios básicos de cada método, bem como algumas de suas vantagens e desvantagens.

4.2.1. Microclivagem

O método de microclivagem consiste, basicamente, em separar as folhas de grafeno presentes em um cristal de grafite utilizando uma fita adesiva [30]. O grafite é descamado pela fita adesiva repetidas vezes até que grafeno de múltiplas camadas seja fragmentado em vários flocos de grafeno de poucas camadas. Em seguida, a fita é unida à um substrato e a cola é dissolvida. A complexidade deste método é relativamente baixa e a qualidade do grafeno obtido é muito alta [31], quase sem defeitos. Porém, este método possui algumas desvantagens, tais como: difícil

obtenção de grandes quantidades de grafeno [31], baixa reprodutibilidade, árduo trabalho de encontrar os flocos de grafeno na superfície do substrato [32] e difícil remoção de resíduos deixados pela fita no substrato [33].

4.2.2. Crescimento epitaxial sobre cristal de carbeto de silício

O grafeno pode ser obtido a partir do aquecimento de um cristal de carbeto de silício. Basicamente, camadas únicas ou duplas de grafeno se formam sobre a superfície de um cristal de carbeto de silício à medida que os átomos de silício desse cristal são sublimados [34]. Ou seja, devido ao aquecimento do cristal, os átomos de silício são sublimados, deixando os átomos de carbono [28]. Assim, os átomos de carbono remanescentes se reestruturam formando camadas de grafeno.

Os resultados desse método dependem grandemente dos parâmetros utilizados no processo, tais como temperatura, pressão e taxa de aquecimento. Embora não seja um método complexo, a qualidade do material obtido não é tão boa quanto o produzido pelo método da microclivagem. Além disso, o tamanho da camada de grafeno produzida a partir deste método é limitado ao tamanho do cristal utilizado [32].

4.2.3. Deposição química em fase vapor

A obtenção do grafeno a partir do método de deposição química em fase vapor consiste, basicamente, em crescer camadas desse material sobre a superfície de um substrato metálico aquecido, expondo o substrato à uma atmosfera contendo um composto, na fase gasosa, com precursores de carbono [16]. O mecanismo básico neste processo é a dissociação de moléculas de hidrocarbonetos catalisadas por um metal de transição e a saturação de átomos de carbono na superfície do metal, o que leva à formação de filmes finos de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 [21].

O processo de crescimento e a qualidade do material obtido por esse método dependem da combinação de parâmetros, tais como: temperatura, pressão, fluxo de gás, taxa de fluxo dos precursores, catalisador e substrato [36].

4.2.4. Esfoliação química

O método de obtenção de grafeno a partir da esfoliação química é baseado na oxidação e esfoliação do grafite [32]. Na primeira etapa do processo, o grafite é exposto à reagentes químicos que introduzem grupos funcionais contendo oxigênio entre as suas camadas, aumentando a distância e enfraquecendo as forças de Van der Waals entre elas [37, 38]. Posteriormente, esse material, que se apresenta em solução, é submetido à um processo de sonicação, o qual utiliza a energia de ondas sonoras, geralmente ultrassônicas, capazes de esfoliar o grafite e separar as camadas de grafeno [1].

Alguns dos métodos de esfoliação química envolvem a utilização de reagentes químicos que, na reação com o grafite, liberam gases explosivos e perigosos, tais como, dióxido de cloro e dióxido de nitrogênio [39]. O método que se mostrou mais eficiente, o método de *Hummers e Offeman* [40], é baseado na reação do grafite com ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potássio e permanganato de potássio e apresenta vantagens importantes em relação aos outros métodos: a reação pode ser realizada em algumas horas e não há liberação explosiva de dióxido de cloro [41].

O produto final da esfoliação química do grafite, denominado óxido de grafeno (GO), não é o grafeno puro, pois a interação do grafite com os reagentes químicos resulta na quebra de algumas ligações entre os átomos de carbono de uma mesma camada, onde grupos funcionais contendo oxigênio se instalam, alterando algumas propriedades do material [16, 38]. Uma dessas propriedades, por exemplo, é a condutividade elétrica do material, em que o óxido de grafeno tem características de material isolante, enquanto o grafeno tem características de material condutor [40].

Embora não seja o grafeno puro, o óxido de grafeno pode ser utilizado em algumas aplicações, uma vez que é possível restabelecer, aproximadamente, suas propriedades realizando um tratamento de redução no material. Essa redução pode ser realizada quimicamente, utilizando reagentes químicos como a hidrazina [16] ou termicamente, fornecendo calor ao material [1].

4.3.Redução do óxido de grafeno a laser

O óxido de grafeno tem sido frequentemente usado na produção de filmes condutores elétricos para aplicações em circuitos eletrônicos, principalmente por meio da redução a laser [7]. Nesse processo, a energia dos fótons provenientes do laser é capaz de quebrar as ligações químicas mais fracas do óxido de grafeno, deixando as camadas de grafeno parcialmente livres de grupos funcionais contendo oxigênio. Como resultado, ocorre, por exemplo, a restauração da condutividade elétrica do filme [3]. A Figura 3 representa a camada de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO).

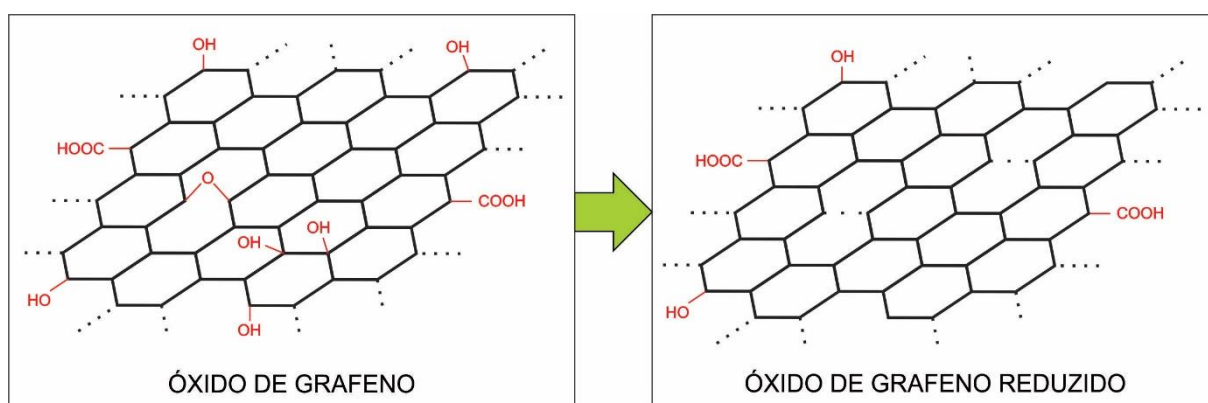


Figura 3. Estrutura atômica do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

A produção de filmes condutores a partir da redução a laser do óxido de grafeno possui vantagens como rápida prototipagem, redução de etapas técnicas, alto rendimento, sem produtos químicos, ambientalmente amigável, amplo campo de aplicação, alta resolução e precisão [3].

A simplicidade e a vantagem de produção em larga escala de filmes de óxido de grafeno reduzido têm motivado diversos cientistas a desenvolverem pesquisas nesta área. Yung et al. (2013), ao analisarem a condutividade elétrica em circuitos impressos a laser em filmes finos de óxido de grafeno, verificaram uma queda no valor da resistência elétrica em um fator de dezenas de milhares de quilo-ohms por metro quadrado. Também, identificou no processo de redução a laser três regimes característicos em razão da densidade de energia do laser: o primeiro é o regime de redução do óxido de grafeno a partir de um limiar de densidade de energia que gera uma queda brusca na resistência do filme; o segundo é o regime do aumento gradativo

da resistência devido a ablação do laser com maiores densidades de energia, que ocorre por causa da exposição a pulsos de laser subsequentes do grafeno recém-formado; por último, o regime chamado de trade-off, em que a resistência atinge um patamar a uma certa densidade de energia que, se aumentada, não resulta em grandes mudanças na resistência [3].

Em outro trabalho, Yung et al. (2015) [42] investigaram a redução do óxido de grafeno depositado em um substrato flexível de polietileno tereftalato (PET), levando em consideração a resistividade elétrica de circuitos impressos a laser. Além disso, examinou a transmitância ótica do filme a fim de revelar o efeito filtrante para aplicação em proteção do olho humano. A resistividade medida após a redução por um laser com comprimento de onda de 1064 nm foi de $1,07 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$. O espectro no ultravioleta visível (UV-Vis) do óxido de grafeno reduzido mostrou uma transparência ótica não linear com absorção aumentada à medida que a energia dos fótons aumentava, podendo funcionar como filtros para o olho humano contra os perigos das luzes de alta energia [42].

Marquez et al. (2016) [7], em seus estudos de caracterização elétrica de filmes de óxido de grafeno reduzidos a laser, analisaram a importância da concentração do óxido e também da potência do laser na redução do óxido de grafeno. Com relação a concentração de óxido de grafeno utilizada na produção dos filmes, observou que quanto menor a concentração, melhor a condutividade elétrica do filme; desde que a homogeneidade das camadas não fosse comprometida. Acerca da potência do laser, concluíram que o seu aumento beneficia primariamente a condutividade da amostra reduzida até atingir um regime de saturação [7].

Alguns parâmetros do laser, tais como potência, comprimento de onda e outros, podem ser ajustados a fim de otimizar a redução do óxido de grafeno em filmes condutores. O comprimento de onda, por exemplo, determina a fração de luz refletida, absorvida ou transmitida pelo óxido de grafeno, a profundidade de penetração do feixe na amostra e o tipo de interação com a estrutura do sólido. Em geral, laser com comprimento de onda na faixa do infravermelho produz o efeito fototérmico, isto é, permite o aquecimento localizado em determinada região da amostra [43, 44]. Por outro lado, laser com comprimento de onda na faixa do ultravioleta gera o efeito fotoquímico: a energia da radiação é capaz de quebrar ligações químicas [43].

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, utilizado para o exame e análise da morfologia de sua microestrutura e caracterizações de sua composição química [45].

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura envolve a utilização de um feixe focalizado de elétrons que varre a superfície de uma amostra em uma câmara de vácuo [46]. A interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores e o sinal convertido em uma imagem [47].

Algumas amostras necessitam de preparação antes de serem analisadas [45]. Amostras orgânicas são isolantes elétricos e ficam carregados negativamente durante a varredura do feixe eletrônico. Logo, podem acumular cargas elétricas que introduzem astigmatismo e brilho excessivo em alguns pontos da imagem [48]. Devido a isso, é feito o recobrimento da superfície da amostra com uma fina camada de um metal de modo a aumentar a condutividade da superfície [46] e evitar danos a amostra devido a irradiação do feixe de elétrons [48].

5.2. Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica baseada no espalhamento inelástico de luz monocromática incidida sobre um material. É utilizada para identificar a composição química de um material bem como mudanças na sua estrutura molecular.

Ao atingir um objeto, parte da luz é absorvida e reemitida em todas as direções possíveis. Nesse processo ocorre, então, o espalhamento da luz. A luz espalhada pode conter a mesma energia inicial, mas, também, devido à sua interação com a matéria, pode absorver ou perder energia. Se a luz espalhada possuir a mesma energia da luz incidente, ou seja, os fótons possuem a mesma frequência de onda, ocorre o chamado espalhamento elástico (ou efeito Rayleigh). Porém, se a luz espalhada possuir energia diferente da luz incidente, fótons com frequência de onda

maior ou menor, ocorre o espalhamento inelástico (ou efeito Raman). A Figura 4 ilustra os tipos de espalhamento da luz ao incidir sobre uma amostra.

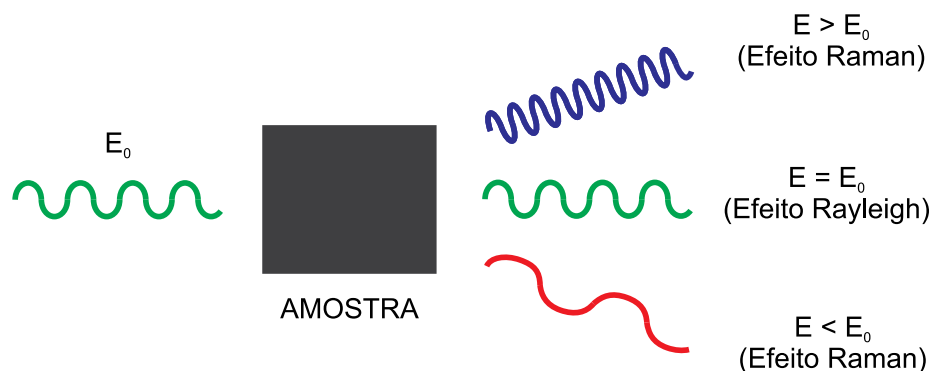


Figura 4. Espalhamento da luz em uma amostra.

A diferença de energia entre a luz espalhada e a luz incidente, ou deslocamento de frequência, resultante do efeito Raman é distinta para cada tipo de material. Por consequência, é possível identificar a composição de um material a partir da análise do espalhamento inelástico da luz.

De modo geral, um espectrômetro Raman incide a luz de um laser em uma amostra a ser analisada. A radiação espalhada é dispersa através de uma rede de difração chegando até o detector. O sinal que chega ao detector é convertido na forma de espectro [49]. O espectro Raman registra o número de fótons espalhados (intensidade da radiação espalhada) detectados em função do deslocamento Raman [50].

Espectroscopia Raman pode ser utilizada para examinar amostras sólidas, líquidas ou gasosas, em estado quente ou frio. Além disso, é uma técnica não destrutível e não requer preparação da amostra. Contudo, possui desvantagens como a degradação e a fluorescência da amostra [51].

No espectro Raman do grafeno puro são característicos dois picos: o pico G e o 2D [52]. O pico da banda G está localizado entre 1500 e 1600 cm^{-1} [53] e o pico da banda 2D entre 2660 cm^{-1} a 2710 cm^{-1} [54]. O pico G é devido aos modos vibracionais presentes nas ligações sp^2 dos pares de átomos [55]. O pico 2D é originário da ressonância de dois fônons com vetor de onda opostos na rede cristalina e está presente no espectro desde que não haja defeitos na rede [56].

Outra banda que também pode ser intensificada no espectro Raman do grafeno é a banda D. Ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e tende a desaparecer com o aumento da temperatura (temperaturas maiores organizam as estruturas gráficas) [57]. Geralmente, o pico da banda D está localizado entre 1200 e 1400 cm^{-1} . A Figura 5 mostra o espectro Raman do grafeno com seus picos característicos.

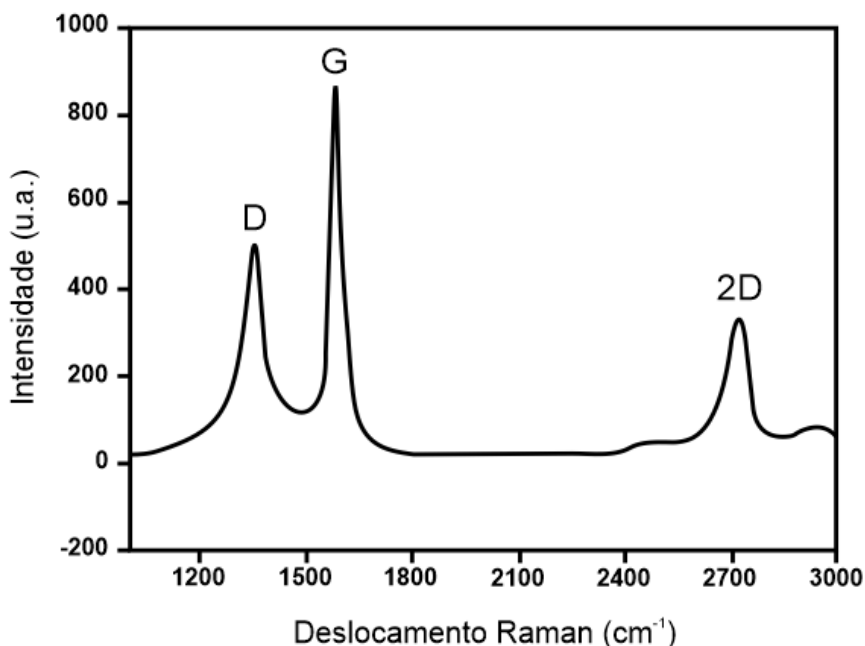


Figura 5. Espectro Raman com as principais bandas características do grafeno.

A imagem da Figura 6 mostra o espectro Raman do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido a laser. Devido à grande quantidade de defeitos nas camadas, a banda 2D do espectro do óxido de grafeno é quase inexistente, enquanto a banda D é bastante intensa. Depois do processo de redução, conforme é mostrado no espectro do óxido de grafeno reduzido, a banda D é atenuada e a banda 2D emerge com uma grande intensidade, consequência da restauração parcial da estrutura cristalográfica e redução do número de defeitos [7].

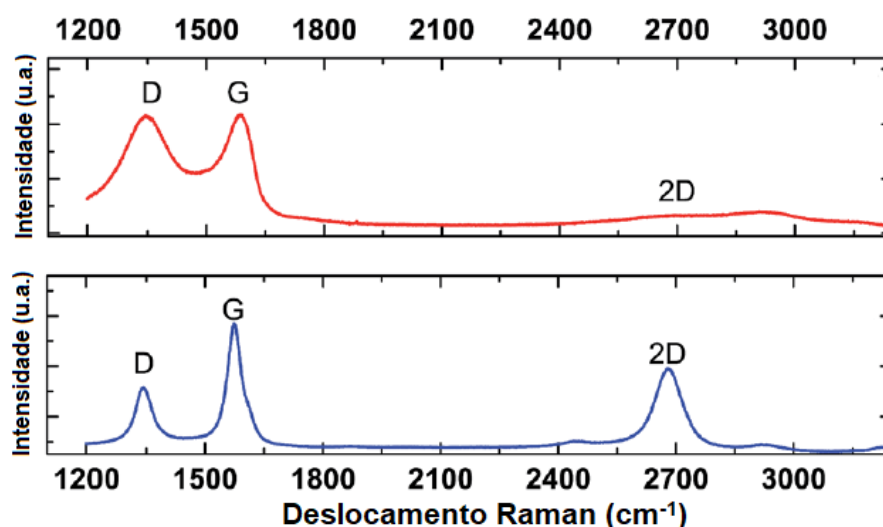


Figura 6. Espectro Raman do GO (superior) e rGO (inferior).

Fonte: MARQUEZ (2016), modificado.

O processo de redução do óxido de grafeno pode ser justificado a partir da mudança na intensidade relativa dos picos D e G [7]. Essa intensidade relativa é a razão I_D/I_G que serve para avaliar o grau de desordem das redes de carbono de uma amostra, em que I_D é a intensidade do pico D e I_G é a intensidade do pico G [58].

5.3. Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw é uma ferramenta que possibilita obter a resistividade elétrica de uma amostra com formato arbitrário. Para isso, é necessário que a amostra seja aproximadamente bidimensional, sólida (conexa, ou seja, sem buracos) e os contatos elétricos sejam colocados em seu perímetro.

Basicamente, esse método consiste em aplicar uma corrente elétrica em dois pontos da extremidade de uma amostra e medir a tensão elétrica em outros dois. Tal processo é repetido quantas vezes necessárias, alternando os pontos de aplicação da corrente elétrica e, conseqüentemente, os pontos de medição da tensão elétrica. Dessa maneira, permite fornecer um resultado médio da resistividade da amostra, considerando todas as direções de medida.

Embora esse método seja válido para amostras com formas arbitrárias, Van der Pauw propôs amostras com formas preferencialmente simétricas, a fim de mitigar erros de medidas. A Figura 7 mostra uma das geometrias propostas por ele, no

formato de “folha de trevo”, e ilustra as regiões onde são feitos os contatos elétricos (pontos 1 a 4).

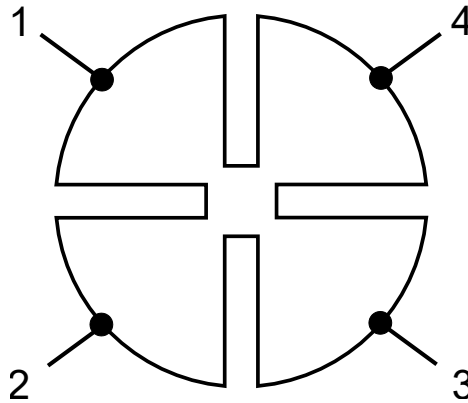


Figura 7. Geometria de Van der Pauw formato “folha de trevo”.

A equação de Van der Pauw, equação 1, é expressa em função de duas resistências elétricas características (R_V e R_H) e da resistência de folha (R_S). As resistências R_V e R_H são calculadas por meio da lei de Ohm, utilizando os valores das correntes elétricas aplicadas e das tensões elétricas medidas. A resistência de folha é resolvida numericamente.

$$e^{-\pi R_V/R_S} + e^{-\pi R_H/R_S} = 1 \quad (1)$$

A resistência de folha é um parâmetro que não leva em consideração a espessura da amostra, motivo pelo qual a torna uma variável que pode ser utilizada para comparar as propriedades elétricas de amostras com diferentes tamanhos e geometrias. Caso a espessura da amostra seja conhecida, a resistividade elétrica do material pode ser calculada pela equação 2.

$$\rho = R_S \cdot t \quad (2)$$

Na literatura são relatados diferentes valores de resistência de folha obtidos em filmes de óxido de grafeno reduzido. A Tabela 1 mostra alguns desses valores para filmes de óxido de grafeno reduzidos a laser.

Tabela 1. Resistência de folha de filmes de GO reduzidos

Autor	Resistência de Folha (Ω/sq)	Espessura do Filme (μm)	Referência
Sokolov et al.	100 ~ 500	5 ~ 8	[59]
Kymakis et al.	700	$20,1 \times 10^{-3}$	[60]
Huang et al.	$53,8 \times 10^3$	0,22	[61]
Marquez et al.	360 ~ 453	-	[7]
Struchkov et al.	188	0,1	[62]

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Síntese e preparação do óxido de grafeno para produção de filmes

O óxido de grafeno, produzido no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), foi obtido pelo método de *Hummers* modificado [63]. Antes do preparo dos filmes, o óxido de grafeno se encontrava em meio ácido (pH 3) devido ao processo de produção. Com o objetivo de deixar a solução de GO passível de sofrer modificações em sua estrutura pela incidência do laser, o pH foi ajustado por meio da adição de água deionizada. Foram adicionados 500 mL de água deionizada à solução de GO e, utilizando uma fita indicadora de pH, foi medida a acidez da solução. O pH final obtido foi igual a 6. A Figura 8 mostra o óxido de grafeno sintetizado sem adição de água.

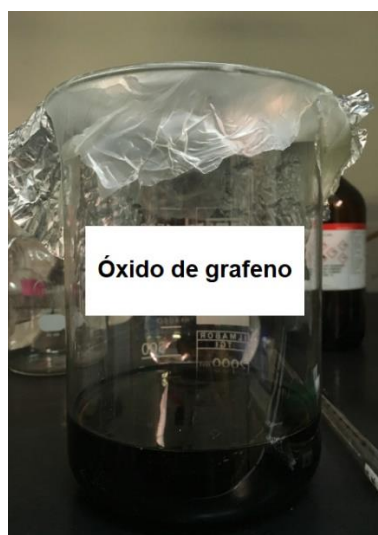


Figura 8. Óxido de grafeno sintetizado.

Após isso, a solução foi centrifugada por 15 minutos, na centrífuga *Sigma Laboratory Centrifuges 6-15*, a fim de obter uma solução de óxido de grafeno concentrada. Então, com o auxílio de uma pipeta, o óxido de grafeno concentrado foi reservado em um Erlenmeyer de 250 mL, separando-o do sobrenadante. A Figura 9 mostra o óxido de grafeno concentrado após a centrifugação.



Figura 9. Óxido de grafeno concentrado.

Para que houvesse o aproveitamento de toda a solução produzida, o sobrenadante do processo anterior (cerca de 1 litro) foi filtrado a vácuo, utilizando papel filtro qualitativo redondo (*Milipore*, porosidade igual a $0,22\ \mu\text{m}$, membrana branca estéril, material nitrato de celulose). Esse processo de filtração não foi um processo rápido. Foram filtrados 30 mL de solução de óxido de grafeno a cada 25 minutos. O volume total de óxido de grafeno obtido ao final de todo processo foi igual a 150 mL, com concentração igual a $0,742\ \text{g/L}$ (vide apêndice A).

6.2. Preparação do filme de óxido de grafeno

Foram produzidos três tipos de filmes, os quais foram denominados como GO2, GO4 e GO6. Cada um foi preparado com determinada quantidade de óxido de grafeno depositado sobre o substrato, diferente umas das outras.

Para a produção do primeiro tipo foram misturados 20 mL de água deionizada e 2 mL de óxido de grafeno em um béquer. Após isso, o béquer foi colocado em um limpador ultrassônico (*Ultrasonic Cleaner Logen SB-120 DNT*) durante o período de 10 minutos, com a finalidade de homogeneizar a solução. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo, utilizando um papel filtro quantitativo redondo (*Sartorius Stedim Biotech*, material acetato de celulose, tamanho dos poros $0,22\ \mu\text{m}$, diâmetro 47 mm, cor branca). Então, após a filtração, o filme de óxido de grafeno com diâmetro de 38

mm foi secado a temperatura ambiente. A Figura 10 mostra o filme de óxido de grafeno dimensionado.

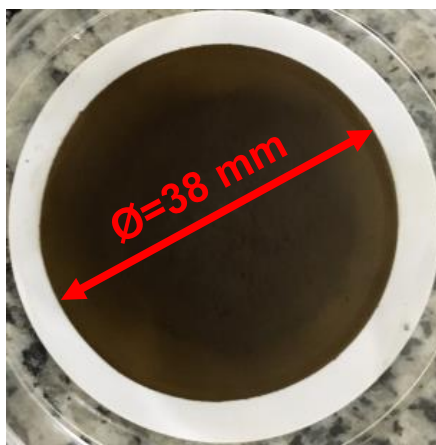


Figura 10. Filme de óxido de grafeno dimensionado.

Os filmes GO4 e GO6 foram produzidos seguindo as mesmas etapas de produção do filme GO2. A diferença entre eles foi a quantidade de óxido de grafeno utilizado. Ao invés de misturar 2 mL de óxido de grafeno em 20 mL de água deionizada, foram misturas 4 mL de óxido de grafeno na produção do filme GO4 e 6 mL de óxido de grafeno na produção do filme GO6.

A Tabela 2 apresenta a quantidade de óxido de grafeno em volume e em massa (m_{GO}) e o tempo de filtração necessário para a confecção de cada um dos tipos de filmes.

Tabela 2. Tipos de filmes de óxido de grafeno, massa e tempo de filtração

Tipo	GO (mL)	m_{GO} (mg)	Tempo (h)
GO2	2	1,5	2,5
GO4	4	3,0	4
GO6	6	4,5	5,5

6.3.Redução a laser do óxido de grafeno

Após a confecção dos filmes de óxido de grafeno foi realizada a redução a laser de linhas predefinidas. Para a redução dessas linhas foi utilizado o gravador a laser NEJE DK-5, mostrado na Figura 11. Esse gravador possui um laser azul violeta (comprimento de onda de 405 nm) com potência máxima de 500 mW. Ele permite

produzir imagens com dimensões máximas de 36,75 x 36,75 mm² (tamanho da imagem 490 x 490 pixels², 350 dpi).

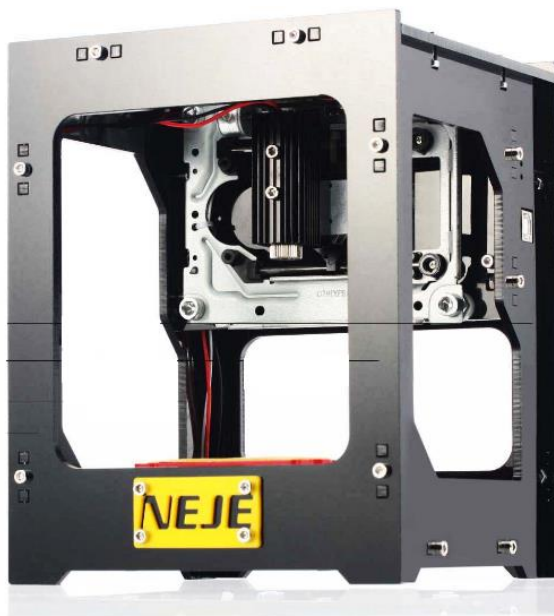


Figura 11. Foto ilustrativa do gravador a laser NEJE DK-5.

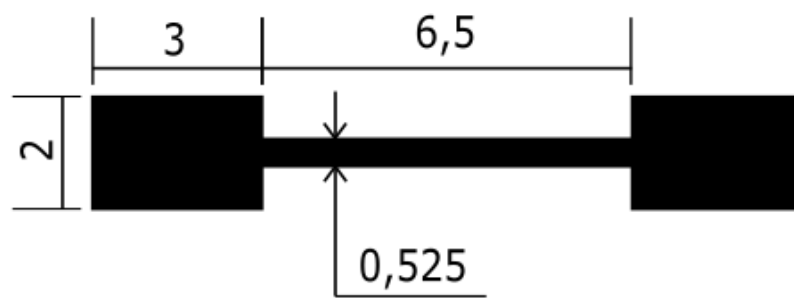
Fonte: Fabricante.

As imagens escolhidas para a redução do GO foram criadas por meio do editor de gráficos vetoriais *Inkscape* 0.92.2 e, após sua edição, foram exportadas para o programa *NEJE LaserCarver*, através do qual foram dados os comandos para a execução de impressão do laser.

O programa *NEJE LaserCarver* além de possibilitar o ajuste de posicionamento do laser, permite, também, controlar o “tempo de queima” do laser (*burning time*) em um regime de 4 a 61 ms/pixel (1 a 120 u.a.).

6.4. Imagens padrão de redução

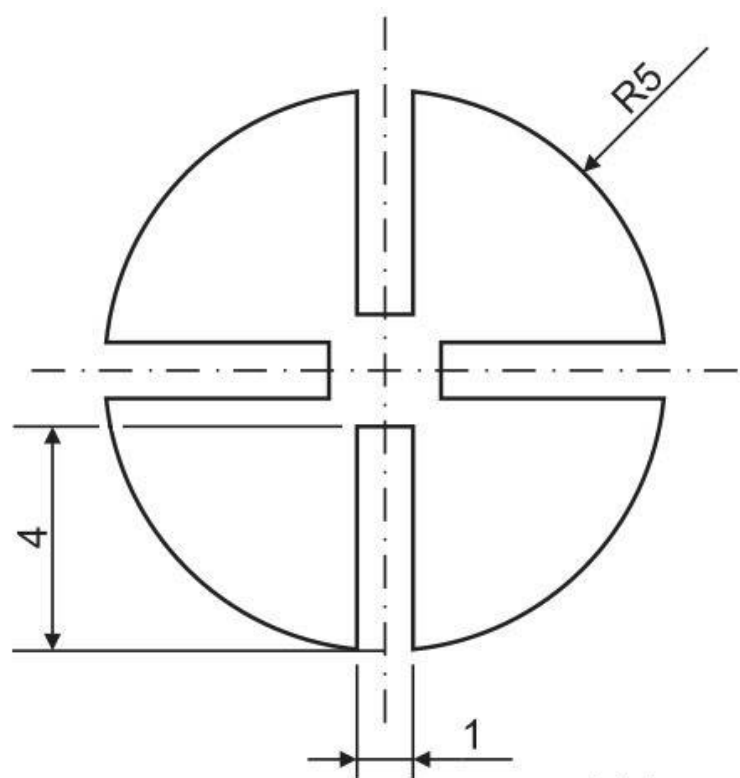
Foram utilizadas duas imagens para padronizar a redução a laser do GO. A primeira, mostrada na Figura 12, em virtude de sua simplicidade no formato, foi empregada nos testes preliminares de redução, até a determinação dos melhores parâmetros de redução do GO (potência do laser, tempo de queima e quantidade de material depositado) para obtenção dos menores valores de resistência elétrica.



Unidade: mm

Figura 12. Dimensões do padrão de impressão.

Na segunda etapa do trabalho, foi utilizada a imagem da Figura 13 como padrão de redução do GO, a qual tem o formato de a folha de trevo, uma das geometrias propostas pelo método de Van der Pauw. Os filmes de óxido de grafeno reduzidos a laser com o formato dessa figura foram utilizados na determinação da resistência de folha do filme.



Unidade: mm

Figura 13. Folha de trevo dimensionada.

6.5. Adaptações iniciais de equipamentos

Inicialmente, o controle da impressão do laser foi realizado pelo ajuste do tempo de queima. Porém, foi verificado que esse controle não era suficiente para evitar que a alta potência do laser danificasse o filme de óxido de grafeno. Essa é uma das desvantagens do conjunto gravador a laser *NEJE*: não possibilita o controle da potência do laser. Então, na saída do feixe do laser foi colocado um filtro polarizador, a fim de reduzir a intensidade do feixe. O filtro polarizador foi danificado pelo laser, conforme o feixe passava através dele durante os experimentos. A Figura 14 mostra o filme polarizador utilizado na adaptação do gravador.

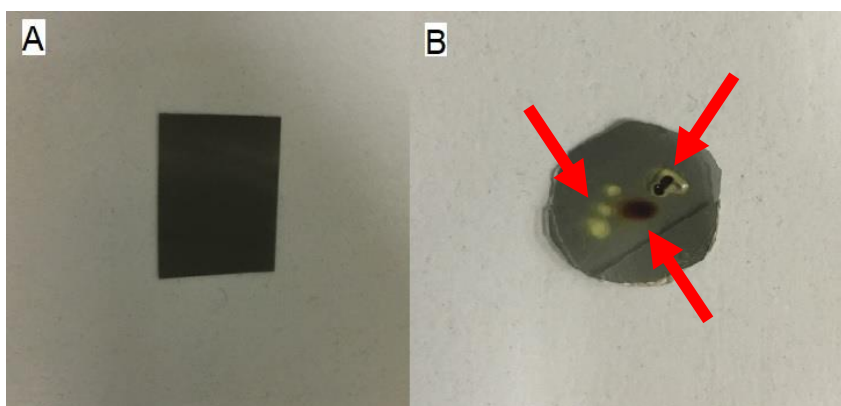


Figura 14. Filme polarizador (a) novo e (b) danificado.

Diante da necessidade, foi realizada uma segunda adaptação no gravador a laser de modo a permitir esse controle. O filtro polarizador foi descartado e, então, foi instalado no gravador um potenciômetro de precisão multivoltas 10k em série com o laser. A Figura 15 mostra o potenciômetro instalado.

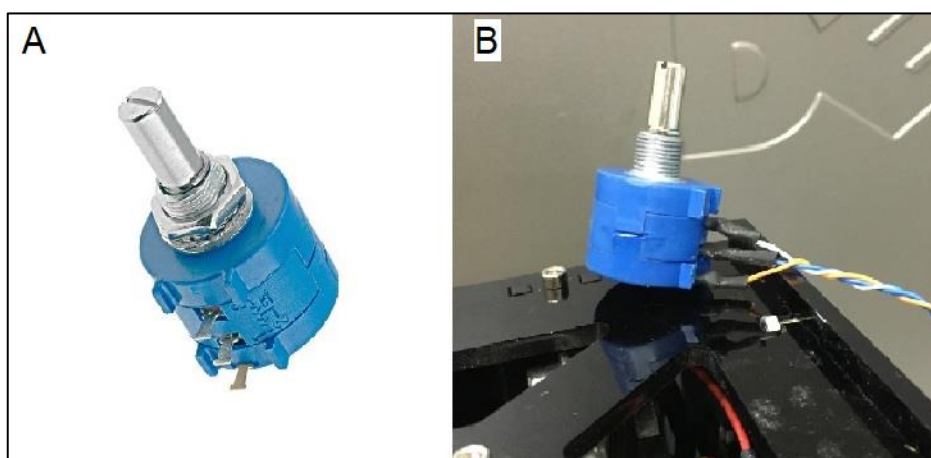


Figura 15. Potenciômetro de precisão multivoltas (a) ilustração e (b) instalado no gravador.

A potência do laser foi mapeada no potenciômetro com o auxílio de um instrumento de medição ótica chamado *Power Meter* (marca *Newport*, modelo 1918-C). A Figura 16 mostra o potenciômetro mapeado visto da parte superior.

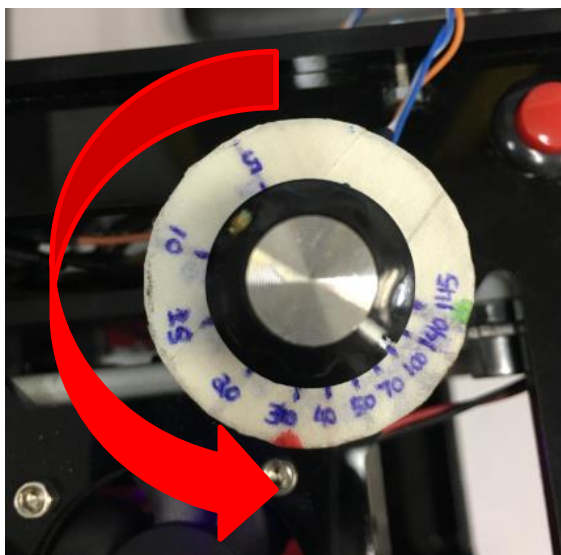


Figura 16. Potenciômetro de precisão mapeado (vista superior).

O experimento passou a ser procedido com duas ferramentas de controle: o potenciômetro, para ajuste da potência do laser; e o programa de comando *NEJE LaserCarver*, para ajuste do tempo de queima.

6.6. Medição da resistência ôhmica dos padrões impressos

A resistência ôhmica das linhas condutoras de óxido de grafeno reduzido foi medida por meio do Multímetro Digital de Bancada 6-1/2 Dígitos Minipa MDM-8165A, colocando as pontas de provas diretamente sobre os pontos de contato. Para essa etapa foram utilizadas as amostras com GO reduzido no formato da Figura 12. A Figura 17 indica os pontos de contato de medição da resistência elétrica das linhas condutoras.

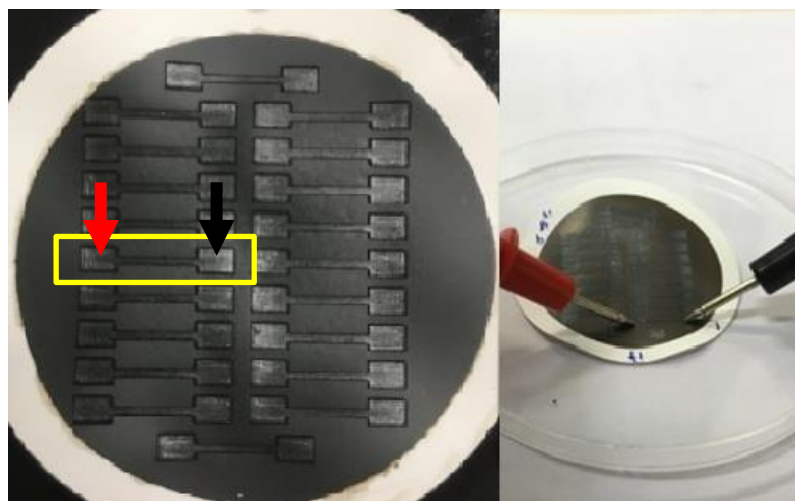


Figura 17. Pontos de contato de medição da resistência elétrica com multímetro.

6.7. Determinação da Resistência de Folha

Foram reduzidos a laser 3 filmes de óxido de grafeno no formato de folha de Trevo e dimensões citadas na Seção 6.4., sendo 1 filme de cada tipo (GO2, GO4, GO6). A imagem da Figura 18 mostra os padrões impressos em filmes do GO2 e GO6.

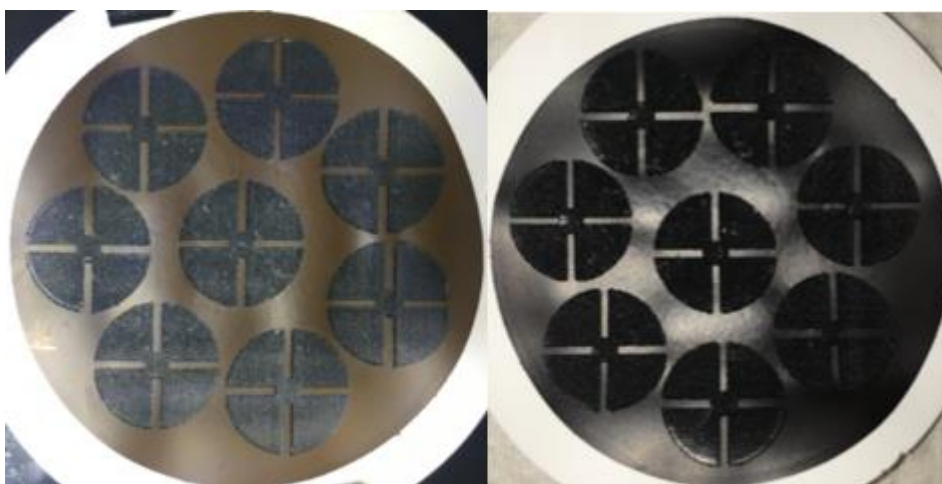


Figura 18. Filmes de GO2 (esquerda) e GO6 (direita) reduzidos no formato de Folha de Trevo.

As folhas de trevo foram preparadas individualmente para a realização da caracterização elétrica. A determinação da resistência de folha foi realizada de acordo com o método de Van der Pauw, tomando as medidas de corrente e tensão elétrica das folhas de trevos. A parte prática dessa fase é destinada à obtenção da resistência

vertical (R_v) e resistência horizontal (R_h). A Tabela 3 mostra as etapas de obtenção da resistência vertical e resistência horizontal de uma amostra, em que os índices subscritos se referem às regiões de contato elétrico indicadas na seção 5.3.

Tabela 3. Etapas de obtenção da resistência vertical e horizontal.

Etapa	Corrente (A)	Tensão (V)	Resistência (Ω)	Resistência média vertical (v) e horizontal (h)
1	I_{12}	V_{43}	$R_{12,43} = V_{43} / I_{12}$	$R_v = \frac{(R_{12,43} + R_{43,12})}{2}$
2	I_{43}	V_{12}	$R_{43,12} = V_{12} / I_{43}$	
3	I_{23}	V_{14}	$R_{23,14} = V_{14} / I_{23}$	$R_h = \frac{(R_{23,14} + R_{14,23})}{2}$
4	I_{14}	V_{23}	$R_{14,23} = V_{23} / I_{14}$	

A partir dos resultados obtidos nas etapas citadas acima, a resistência de folha foi calculada.

6.8. Microscopia Eletrônica de Varredura de filmes de GO e rGO

A microscopia eletrônica de varredura das amostras de GO e rGO foi realizada por meio do microscópio JEOL, modelo JSM-6380LV (Figura 19a), disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais do Instituto de Física da UFMS.

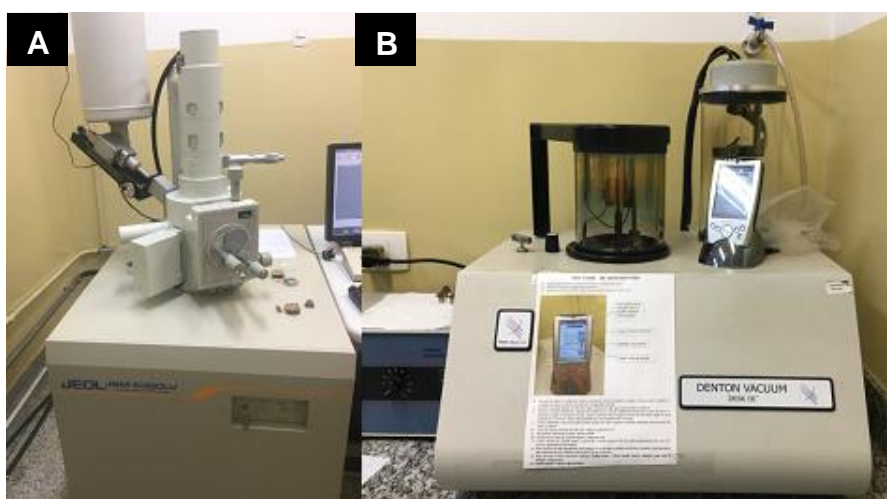


Figura 19. (a) Microscópio Eletrônico de Varredura. (b) Pulverizador a vácuo.

As amostras foram selecionadas e, em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro depositada por meio de uma pulverizador catódico Sputtering da marca Denton Vacuum Desk III (Figura 19.b). A Figura 20 exibe as amostras montadas nos porta amostras (*stub*) para a análise microscópica.



Figura 20. Amostras recobertas por fina camada de ouro.

6.9. Espectroscopia Raman de filmes de GO e rGO

A espectroscopia Raman dos filmes de GO e rGO foi realizada por meio do Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R, com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm, laser com comprimento de onda igual a 532 nm e espectrômetro com resolução de $0,02 \text{ cm}^{-1}$, disponibilizado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a confecção dos filmes de óxido de grafeno e aplicadas as metodologias citadas no capítulo anterior, foram observadas diversas características dos filmes. Os resultados são apresentados a seguir:

7.1. Qualidade dos filmes de GO e suas características físicas

Inicialmente, em virtude do processo de fabricação dos filmes de óxido de grafeno, no qual a solução de GO foi submetida ao ultrassom e à filtração a vácuo, foi suposto que a camada depositada sobre a membrana é homogênea e uniforme.

Cada filme produzido apresentou uma intensidade de cor diferente. Quanto maior a quantidade de óxido de grafeno depositado sobre o substrato, mais escuro é o filme. A Figura 21 mostra os três tipos de filmes produzidos em que a diferença de cor, em tons de cinza, é evidenciada, principalmente, entre o filme GO2 (a) e o filme GO6 (c).

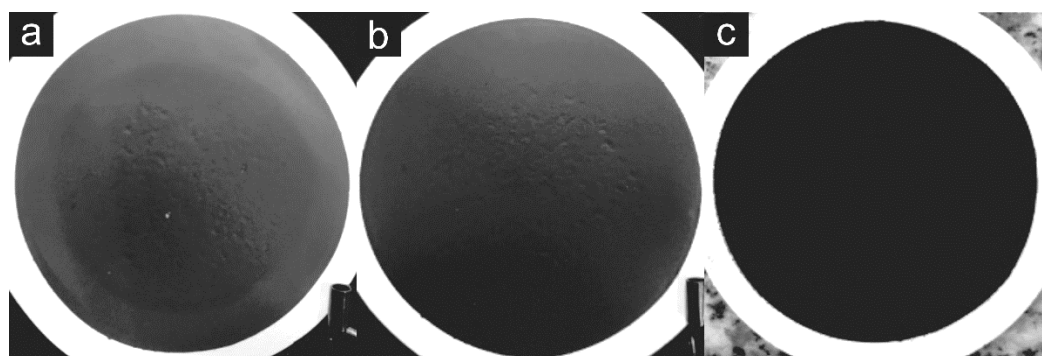


Figura 21. Filme de óxido de grafeno: (a) GO2 (b) GO4 e (c) GO6.

7.2. Testes preliminares de redução

Um dos fatores limitantes na redução dos padrões a laser foi a falta de controle da potência do laser. Tanto o gravador a laser NEJE DK-5 quanto o programa *NEJE LaserCarver* não propiciam um mecanismo capaz de fazer esse controle. Sendo assim, o primeiro teste de redução foi realizado com a potência máxima fornecida pelo laser, variando apenas o tempo de queima. Os padrões foram reduzidos condições listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de impressão testes preliminares.

PADRÃO	TEMPO DE QUEIMA (ms/pixel)
1	6
2	5
3	4,5
4	4

O primeiro padrão reduzido não resistiu à impressão do laser, impossibilitando a medição de sua resistência elétrica. A intensa radiação do feixe de laser aplicada por um longo período de tempo sobre a superfície do filme implicou em temperaturas acima das suportadas pelo substrato. Conseqüentemente, a região do padrão 1 foi danificada. Os demais padrões reduzidos, embora apresentassem altos valores de resistência elétrica, mostraram boa condutividade elétrica se comparadas ao GO não reduzido.

O único parâmetro de controle do experimento, o tempo de queima, também era bastante limitado (faixa de 4 ~ 6 ms/pixel). Logo, com o intuito de aumentar o poder de controle dos parâmetros de redução do GO, foram realizadas duas tentativas de aprimoramento do sistema: a primeira, por meio da fixação de um filtro polarizador na saída do feixe de laser; posteriormente, por meio da instalação de um potenciômetro de precisão multivoltas.

A fixação do filtro polarizador não foi eficiente pois o laser o danificava e demandava frequentemente sua troca. Já a instalação do potenciômetro de precisão possibilitou o ajuste da potência do laser em uma faixa de 0 a 145 mW, implicando, também, na viabilidade de operar em uma faixa de tempo de queima maior.

O sistema de gravação é programado em um plano x-y, sendo que as imagens são impressas ponto a ponto no eixo x e linha a linha no eixo y. Nesse sentido, um fator também importante na redução a laser dos padrões é garantir a sobreposição dos pontos e linhas impressas. Essa sobreposição influencia na continuidade e, conseqüentemente, na condutividade do padrão reduzido.

O feixe de laser focalizado possui uma distribuição não uniforme da intensidade de energia ao longo do seu raio. Na região central essa intensidade de

energia é maior do que nas periféricas. A Figura 22 mostra uma área reduzida de um filme de GO em que é notável a distribuição não uniforme da intensidade de energia do feixe do laser. Os pontos brancos (buracos) são resultados do descobrimento do substrato, que ocorreu devido à alta intensidade de energia na região central do feixe à qual o GO foi exposto. A energia aplicada nessa região foi suficiente para atingir elevadas temperaturas e a “explodir” o GO, fazendo com que o substrato ficasse exposto. Ao redor dos pontos brancos, devido a intensidade da energia ser menor, a olho nu, a não houve danos na região reduzida.

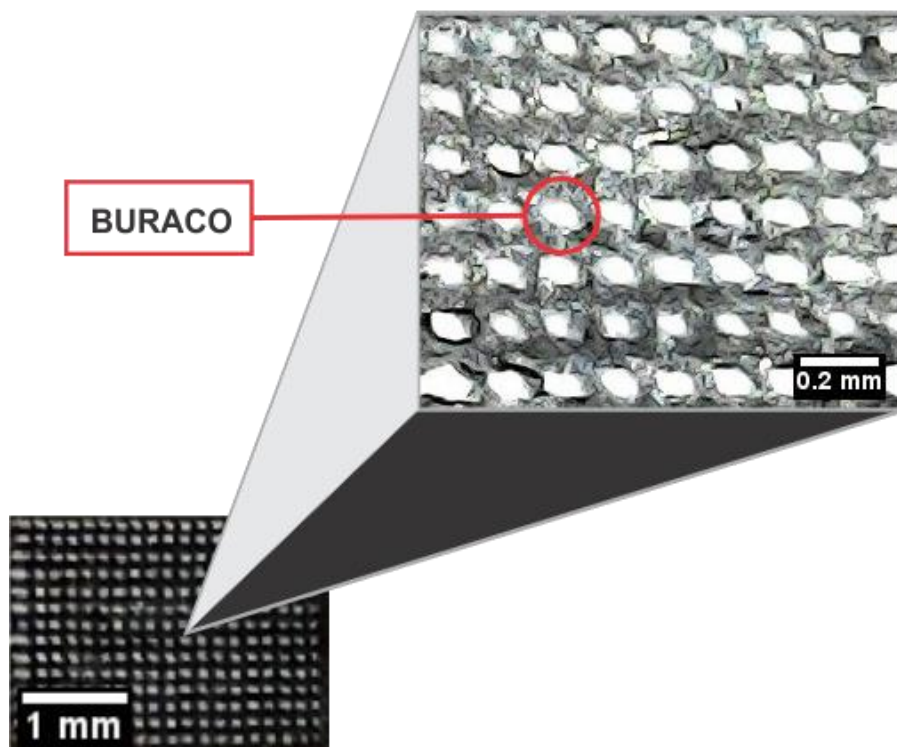


Figura 22. Pontos do substrato expostos pela explosão do GO.

Em vistas de reduzir os efeitos da distribuição não uniforme da energia do feixe foi adotada como alternativa a desfocalização do feixe. Como resultado dessa ação, os pontos se uniram em virtude da distribuição da energia para as regiões periféricas e não houve a formação de buracos no filme na região central do feixe. A Figura 23 mostra uma área reduzida de um filme de GO após da desfocalização do feixe.

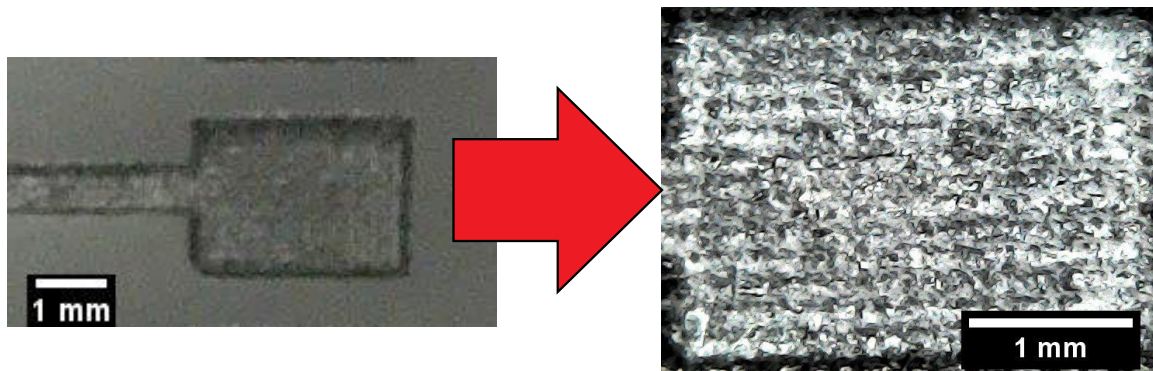


Figura 23. Região de filme de GO reduzido com pontos sobrepostos.

Nessa etapa foi verificado que há um limite de desfocalização do feixe que permite a redução do GO, pois se o feixe de laser fosse demasiadamente desfocalizado, a redução do GO não ocorria. Também, outra característica observada foi que houve uma mudança na cor do filme de GO para tons mais escuros à medida que o feixe de laser o aquecia.

7.3. Microscopia ótica de varredura dos filmes de GO e rGO

A imagem MEV da Figura 24 mostra uma região do filme na fronteira entre o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido. De fato, é possível verificar que houve mudança na morfologia do filme com aplicação do laser. Antes da irradiação com laser, a amostra de óxido de grafite tem uma superfície uniforme e praticamente lisa. Após a redução a laser, o filme se tornou poroso e áspero, com várias folhas descamadas.

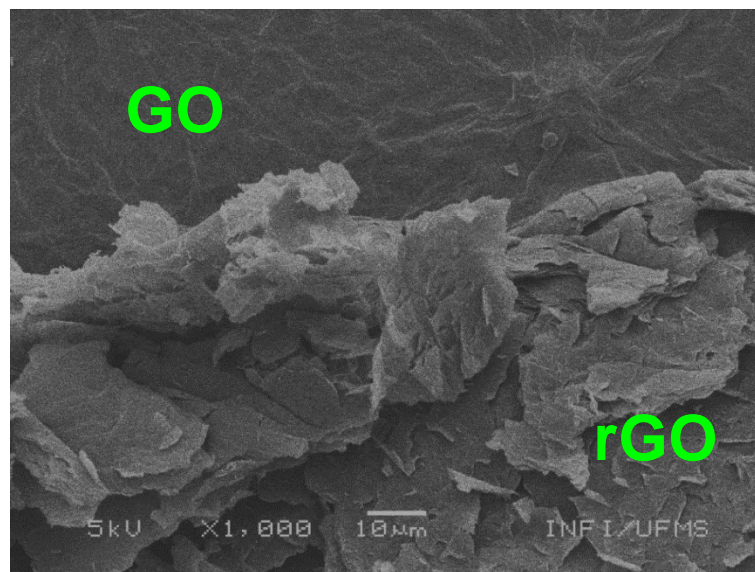


Figura 24. Imagem MEV de interface entre GO e rGO.

Uma amostra de óxido de grafeno GO6, produzida com 4,5 mg de GO, foi submetida ao MEV, resultando na imagem da Figura 25. Nessa imagem é mostrada a superfície descamada de uma região reduzida a laser, que apresenta um aspecto rugoso, com grande quantidade de folhas uma sobre as outras.

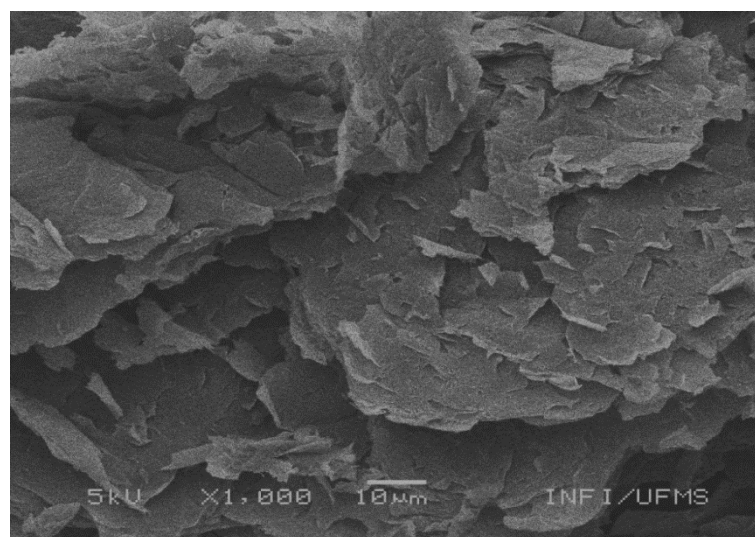


Figura 25. Imagem MEV rGO do filme GO6.

Também, foi analisado o filme de óxido de grafeno GO4, produzido com 3,0 mg de GO. A imagem da Figura 26 foi feita a partir de uma região reduzida a laser em que aparecem folhas descamadas, iguais a imagem anterior. Quase não é possível identificar diferenças em relação a redução da amostra GO6.

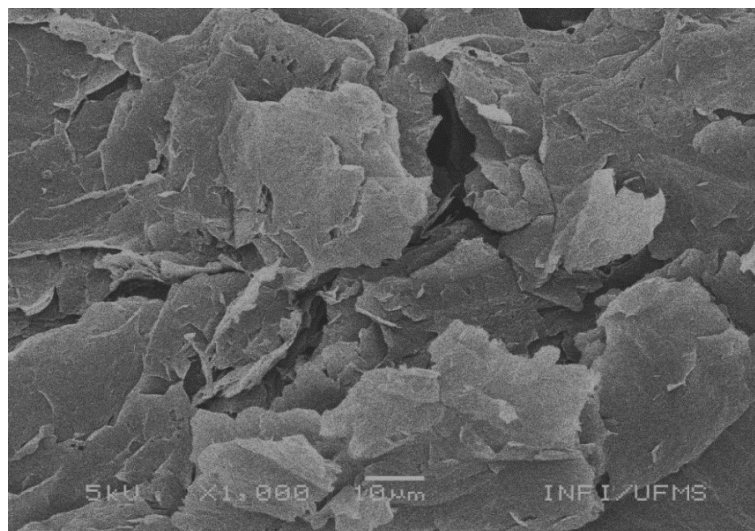


Figura 26. Imagem MEV rGO do filme GO4.

Da mesma forma, a imagem da Figura 27 foi feita a partir de uma região reduzida a laser. O filme analisado foi produzido com 1,5 mg de GO. Aparentemente, houve uma redução das descamações se comparadas as da imagem da Figura 25.

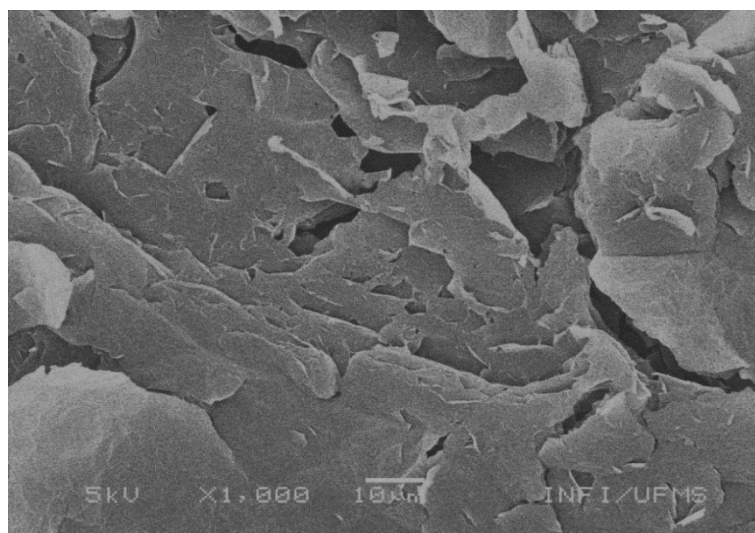


Figura 27. Imagem MEV rGO do filme GO2.

7.4. Espectroscopia Raman dos filmes de GO

O espectro Raman da Figura 28 foi obtido a partir da análise de um filme GO2 na região não reduzida (GO) e na região reduzida (rGO). No espectro do GO é possível observar o pico da banda D, localizado em $1340,8 \text{ cm}^{-1}$, e o pico da banda

G, localizado em $1601,2 \text{ cm}^{-1}$. Já no espectro do rGO, esses picos possuem deslocamentos bem próximos aos do GO – o pico da banda D localizado em $1357,3 \text{ cm}^{-1}$ e o pico da banda G localizado em $1589,2 \text{ cm}^{-1}$. O processo de redução do óxido de grafeno foi observado a partir da mudança na intensidade relativa dos picos das bandas D e G, em que as razões I_D/I_G decrescem de 0,98 (GO) para 0,93 (rGO), indicando que houve uma diminuição do grau de desordem das redes de carbono na amostra.

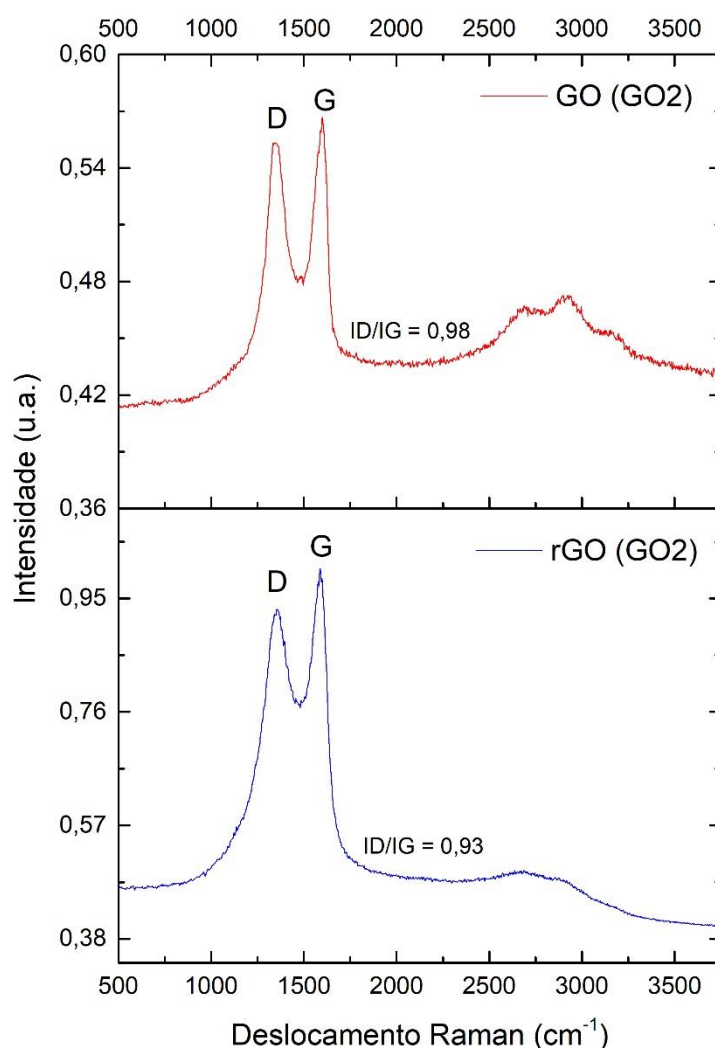


Figura 28. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO2.

A presença da banda D no espectro do rGO pode ser atribuída aos grupos funcionais contendo oxigênio que não foram removidos na camada ou, possivelmente, pode ser associada à presença de defeitos na estrutura. As bandas D e G também

foram observadas no espectro Raman de um filme GO4 e GO6. A Figura 29 mostra os espectros Raman do filme GO4 na região do GO e rGO. No caso do GO, a banda D está localizada em $1340,8 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G em $1597,2 \text{ cm}^{-1}$. Para o rGO, essas bandas se localizam em $1357,3 \text{ cm}^{-1}$ e $1585,2 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Observa-se, também, que as razões I_D/I_G decrescem de 1,00 (GO) para 0,95 (rGO), devido ao processo de redução do laser.

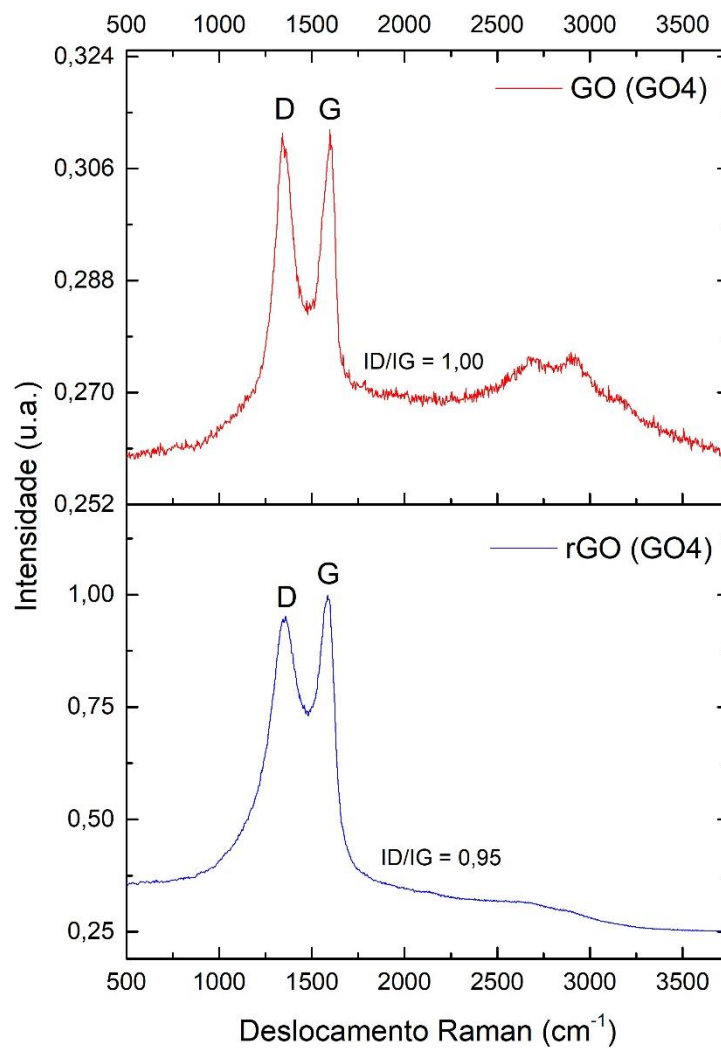


Figura 29. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO4.

Por fim, a Figura 30 mostra os espectros Raman da região reduzida e não reduzida de um filme GO6. Nesse caso, houve uma variação das intensidades relativas dos picos das bandas D e G, em que a razão I_D/I_G decresce de 0,96 (GO) para 0,91 (rGO). Para o GO, a banda D está localizada em $1340,8 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G

em $1597,2 \text{ cm}^{-1}$. No espectro do rGO, essas bandas se localizam em $1357,3 \text{ cm}^{-1}$ e $1585,2 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

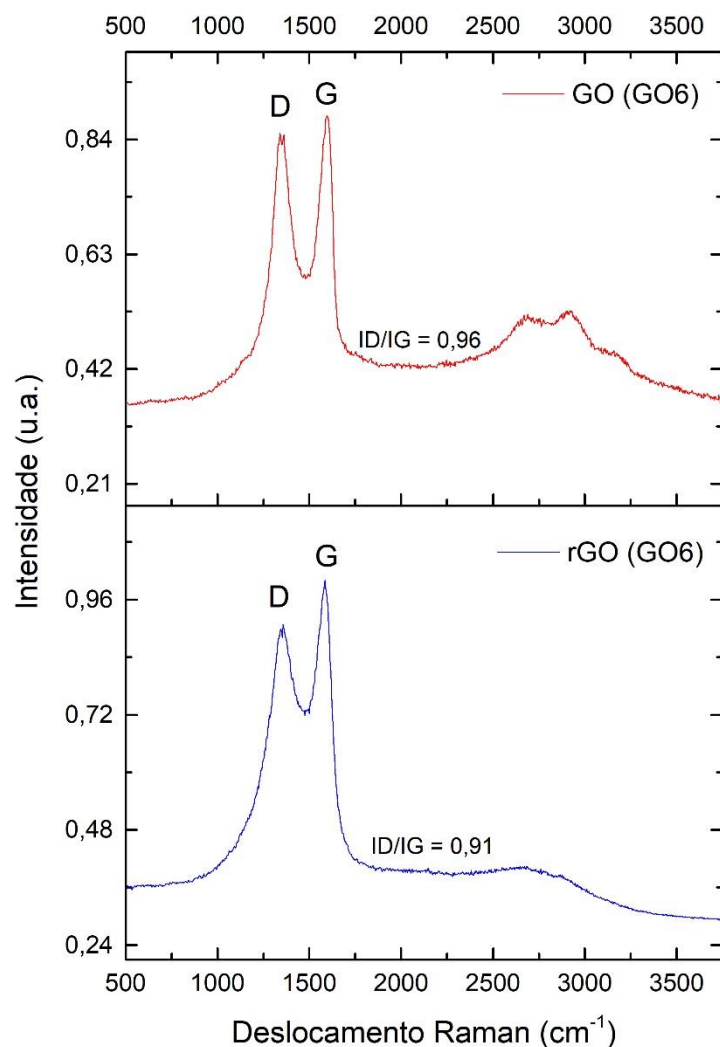


Figura 30. Espectro Raman do GO e rGO de um filme GO6.

7.5. Análise da dependência do tempo de queima

O tempo de queima do laser diz respeito à duração de tempo em que o feixe incide sobre a superfície do filme. Ou seja, o tempo de queima determina se a redução do GO é completa ou parcial. Logo, ele também afeta a sobreposição dos pontos e das linhas impressas. Se o tempo de queima for muito baixo não permite a redução completa do GO, resultando em um espaçamento entre as linhas impressas. Caso contrário, é possível que o filme seja danificado.

A dependência do tempo de queima na redução do GO foi analisada a partir da redução de um filme GO4 (3 mg), variando a potência do laser para 40, 50 e 70 mW. O gráfico da Figura 31 apresenta os valores da resistência elétrica dos padrões reduzidos do filme GO4 em função do tempo de queima e da potência do laser.

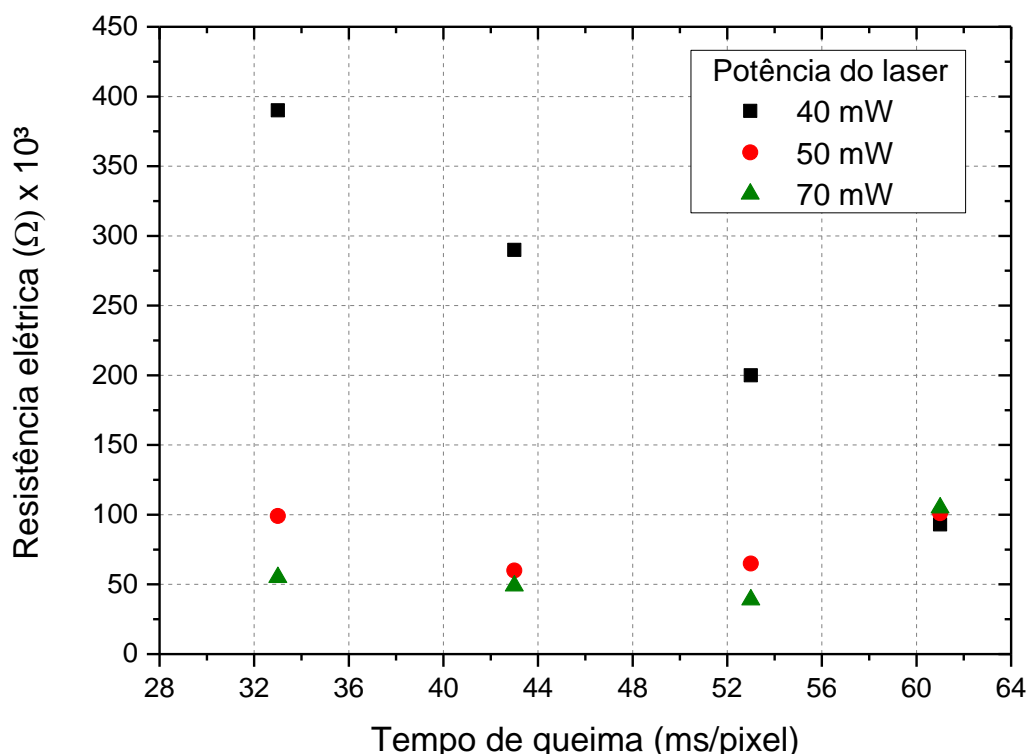


Figura 31. Resistência elétrica em função do tempo de queima (filme GO4).

É perceptível que a resistência elétrica dos padrões decresce à medida que o tempo de queima e a potência do laser aumentam. Porém, nem sempre essa combinação é positiva. Os menores valores de resistência elétrica (55, 49 e 39 KΩ) foram resultados da redução com tempo de queima igual a 33, 43 e 53 ms/pixel, respectivamente, e a potência do laser igual a 70 mW. Embora tivessem alcançado os melhores resultados, o processo de redução ocasionou danos ao filme de GO, devido ao longo tempo de exposição do GO ao feixe de laser com alta energia. O mesmo ocorreu com as reduções com potência do laser igual a 50 mW e tempo de queima igual a 61 e 53 ms/pixel, as quais atingiram resistência elétrica igual a 101 e 105 KΩ, respectivamente.

Também, foi verificado que há um limite local de redução do GO em que a partir dele a resistência elétrica aumenta ao invés de diminuir. Em relação ao tempo de queima, o aumento da resistência elétrica foi observado para as potências de laser

iguais a 50 e 70 mW. Com a potência do laser igual a 50 mW, a resistência aumenta de 60 para 65 K Ω e, posteriormente, para 101 K Ω . Já com a potência do laser igual a 70 mW, a resistência aumenta de 39 para 105 K Ω . Isso ocorre porque o feixe de laser além de romper as ligações dos grupos funcionais pendurados na camada plana de átomos de carbono, rompe também as ligações entre átomos de carbono.

Outro filme de óxido de grafeno reduzido apresentou características semelhantes ao do filme anterior. Agora, com potências de laser maiores (70, 100 e 140 mW), foi necessário reduzir o tempo de queima de modo que não danificasse o filme. O gráfico da Figura 32 apresenta os valores da resistência elétrica dos padrões reduzidos do filme GO4 em função do tempo de queima e da potência do laser.

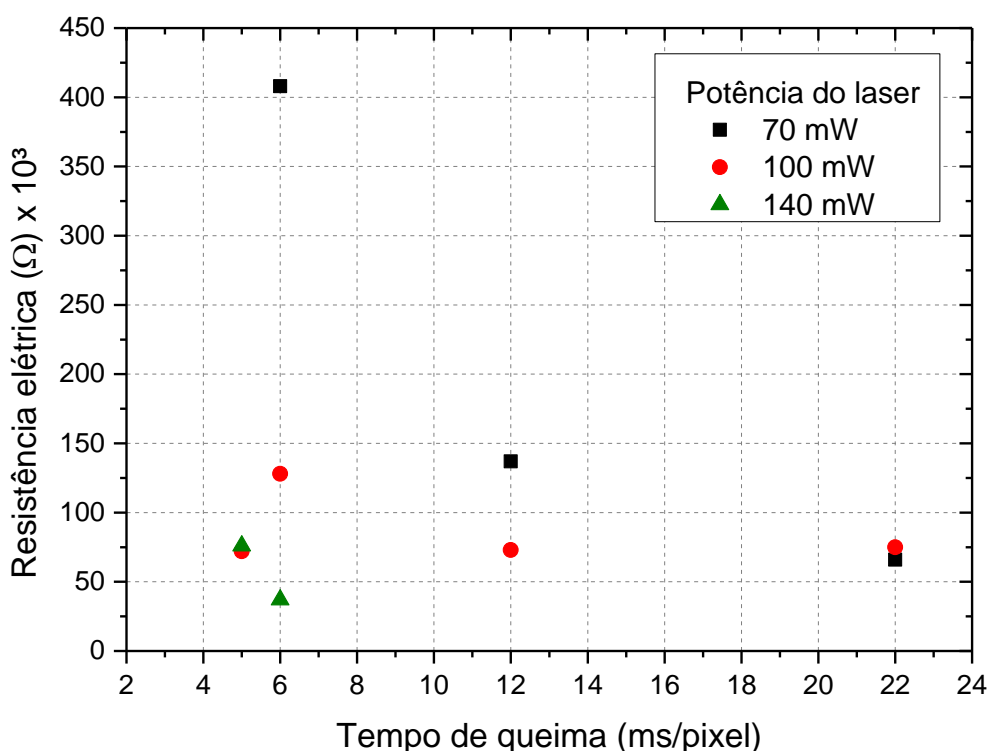


Figura 32. Resistência elétrica para altas potências (filme GO4).

Os pontos relativos aos padrões reduzidos com potência de laser igual a 140 mW e tempos de queima iguais a 22 e 12 ms/pixel não aparecem no gráfico porque os padrões foram danificados pelo feixe de laser, impossibilitando a medição da resistência elétrica. Outro padrão que não foi medido é relativo à potência do laser igual a 70 mW e tempo de queima igual a 5 ms/pixel. Neste caso, não houve a redução devido ao curto tempo de exposição do GO ao feixe de laser. Além disso, com relação às reduções com potência do laser igual a 100 mW, a resistência elétrica teve um leve

aumento de 73 para 75 K Ω . Por fim, o melhor resultado obtido a partir do filme GO4 foi a redução do padrão com a potência de laser igual a 140 mW e tempo de queima igual a 6 ms/pixel, a qual atingiu resistência elétrica igual a 37 K Ω .

7.6. Análise da dependência da potência do laser

No decorrer deste trabalho foi verificado que o suporte poroso do filtro, do conjunto de filtração à vácuo, estava bastante corroído devido à utilização demasiada e ao longo tempo de uso. Por causa disso, os filmes produzidos apresentavam baixa qualidade. Então, foi necessário realizar a troca dessa peça. Após a troca, foram produzidos novos filmes, os quais foram testados sob as mesmas condições das seções anteriores. Foi observado que a magnitude dos valores de resistência elétrica apresentado a partir de então são menores devido a essa mudança, a qual influenciou diretamente na qualidade do filme produzido.

No gráfico da Figura 33 foram plotados os melhores resultados de resistência elétrica obtidos em função da potência do laser.

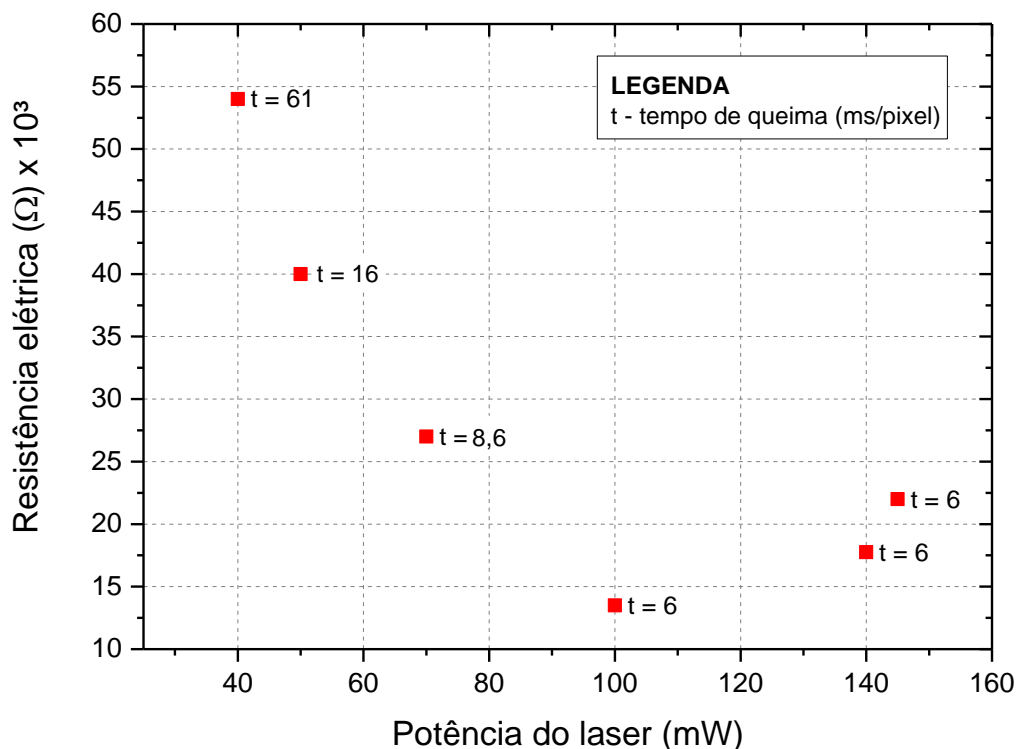


Figura 33. Dependência da potência do laser na redução do GO (filme GO4).

É evidente que a potência do laser utilizado na redução do óxido de grafeno influencia diretamente na resistência elétrica do filme reduzido, pois a quantidade de energia fornecida pelo feixe de laser determina a capacidade de quebrar as ligações químicas dos grupos funcionais pendurados na cadeia de átomos de carbono. Além disso, os tempos de queima de cada padrão não são iguais, pois o tempo de queima na qual o laser opera sem danificar o filme não coincide para todos os valores de potência.

A redução do óxido de grafeno com baixas potências de laser não é suficiente para alcançar baixas resistências elétricas. Ou seja, não é fornecida energia suficiente para quebrar as ligações dos grupos funcionais. Isso pode ser observado no ponto relativo à potência de 40 mW em que a resistência elétrica, 54 K Ω , é maior do que a do ponto relativo à potência de 100 mW, cujo valor é igual a 13,5 K Ω . Em geral, combinações de parâmetros envolvendo elevadas potências de laser ocasionam menores resistências elétricas do filme de GO. Apesar disso, parece haver um limite no beneficiamento da resistência elétrica por meio do aumento da potência do laser. Com potências de 140 e 145 mW a resistência elétrica atingiu valores iguais a 17,76 e 22 K Ω , respectivamente. Isso significa que, a partir de determinado valor de potência acima de 100 mW, o aumento de energia fornecida ao filme não contribui para bons resultados de condutividade.

7.7. Análise da redução em função da quantidade de passagens

Considerando que submeter um filme de óxido de grafeno à um feixe de por um longo período de tempo pode danificar o filme, foi ponderada a possibilidade de reduzir o óxido de grafeno expondo-o à pequenas doses de luz por várias vezes. Então, em um filme de GO foram reduzidos padrões com potências de laser diversificadas, em três circunstâncias: na primeira, uma região foi exposta ao laser uma única vez (1 passagem); nas demais, uma mesma região foi exposta ao laser 2 ou 3 vezes (2 ou 3 passagens).

Imediatamente, foram escolhidos para esta análise os melhores parâmetros de impressão obtidos até o momento (vide gráfico da Figura 33). Entretanto, apenas padrões com 1 passagem de impressão foram possíveis produzir, pois, a partir de 2 passagens, os filmes danificavam em virtude do acúmulo de energia a qual foram

submetidos em todas as passagens de impressão. Então, para realizar novos testes foram mantidas as potências do laser e reduzidos os tempos de queima a cerca de 1/3. Os resultados obtidos para potências de laser iguais a 40, 50, 70, 100 e 140 mW são mostrados no gráfico da Figura 34.

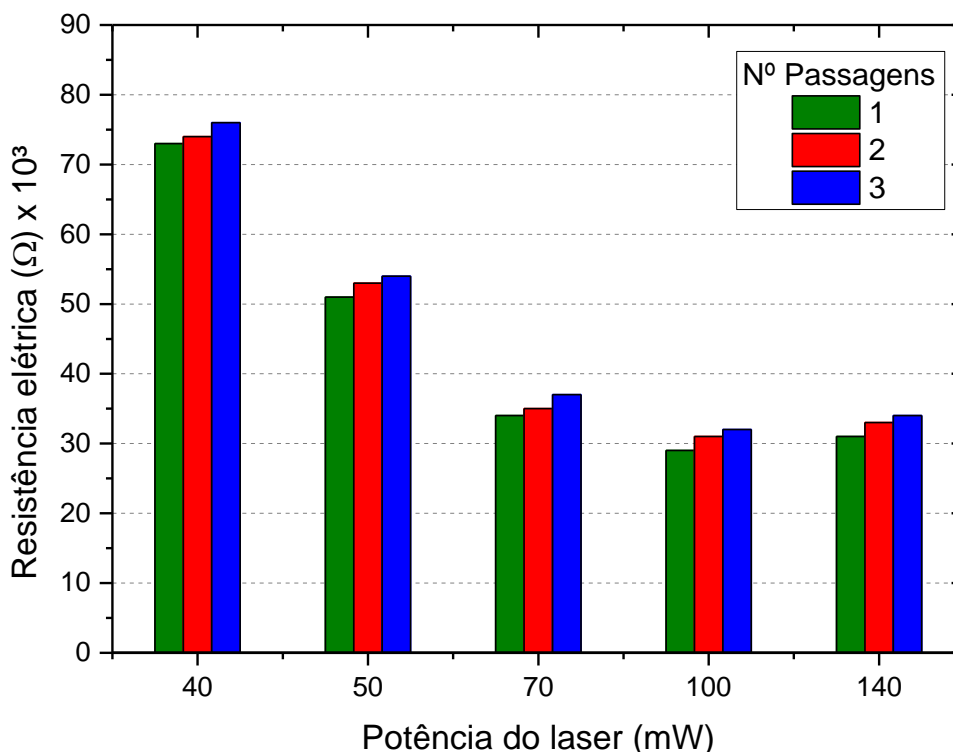


Figura 34. Resistência elétrica dos padrões reduzidos com diferentes potências de laser em até 3 passagens.

Em relação ao aumento da quantidade de passagens do laser não houve uma considerável melhoria na resistência elétrica. Nos casos das potências de 70, 100 e 140 mW, por exemplo, a resistência aumentou ao invés de diminuir.

7.8. Análise sumária da redução em filme úmido

Na produção de filmes de óxido de grafeno deve ser levado em conta o tipo de substrato que será utilizado como base. Substratos de materiais com baixa dissipação de calor, por exemplo, favorecem o processo de redução do GO, uma vez que o laser produz no filme um ponto de calor mais localizado e não espalhado. Enquanto isso, os substratos de materiais com melhor dissipação de calor diminuem a eficácia da redução do GO [7]. Nesse contexto, foi verificado o comportamento da resistência de um filme de GO umedecido em água deionizada, a temperatura

ambiente, reduzido a laser com potência de 145 mW. O gráfico da Figura 35 mostra os valores da resistência elétrica dos padrões impressos em função do tempo de queima.

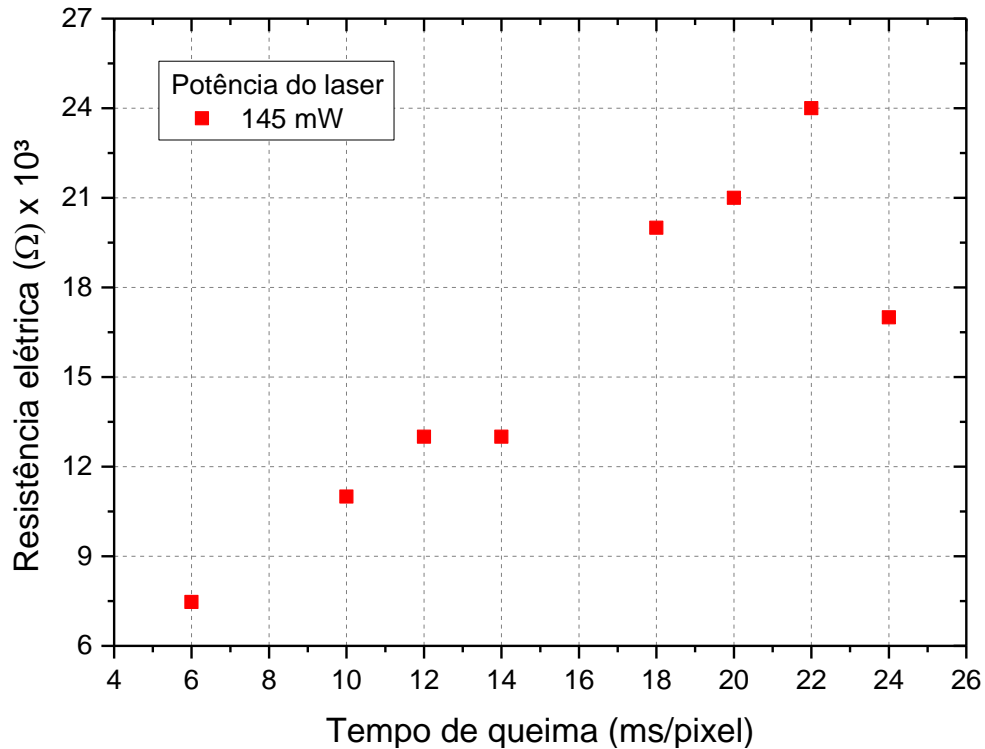


Figura 35. Resistência elétrica de filme umedecido em água deionizada (filme GO6).

Os filmes de óxido de grafeno secos produzidos no decorrer deste trabalho não suportaram a redução a laser com potências altas e tempos de queimas longos. Por exemplo, o tempo de queima máximo que um filme de óxido de grafeno com quantidade de massa depositada igual a 4,5 mg (filme GO6) resiste ao laser com potência de 145 mW é igual a 10 ms/pixel. Já o filme de óxido de grafeno umedecido em água deionizada resistiu a tempos de queima maiores, sob as mesmas condições do outro. Apesar de resistir a elevados tempos de queima, não houve a diminuição da resistência elétrica dos padrões impressos. Acredita-se que a água presente na amostra dissipou o calor produzido pelo laser, permitindo que o filme suportasse a tempos de exposição mais longos até que fosse danificado. Com tempo de queima igual a 4 ms/pixel não houve a redução do GO. E, com tempo de queima igual a 27 ms/pixel, o filme danificou. É bem possível que com tempo de queima igual a 24 ms/pixel, o padrão de GO reduzido já alcançara o limiar de deterioração do filme.

7.9. Análise da influência da quantidade de material depositado

A possibilidade de variar a quantidade mássica de óxido de grafeno depositado sobre o substrato é uma vantagem para a indústria eletrônica, principalmente se houver uma combinação dos parâmetros de redução a laser suficiente para alcançar bons resultados de condutividade elétrica do filme de GO. Nesse cenário, a redução da quantidade de GO significa economia de matéria prima e, também, filmes com tonalidades mais claras. O custo benefício dessas vantagens deve ser analisado levando em conta os ganhos e as perdas nas suas propriedades elétricas.

Com objetivo de analisar esse parâmetro, foi medida a resistência elétrica de padrões reduzidos em três filmes de GO produzidos com diferentes quantidades: 1,484 mg (GO2), 3 mg (GO4) e 4,5 mg (GO6). Em cada filme foram impressos vinte padrões com dimensões iguais distribuídos por toda a área disponível. A potência do laser utilizada para todas as impressões foi igual a 100 mW, com tempo de queima ajustado para 6 ms/pixel. Esses parâmetros foram escolhidos por terem apresentado bons resultados em análises anteriores. A Figura 36 mostra os padrões reduzidos em cada tipo de filme.

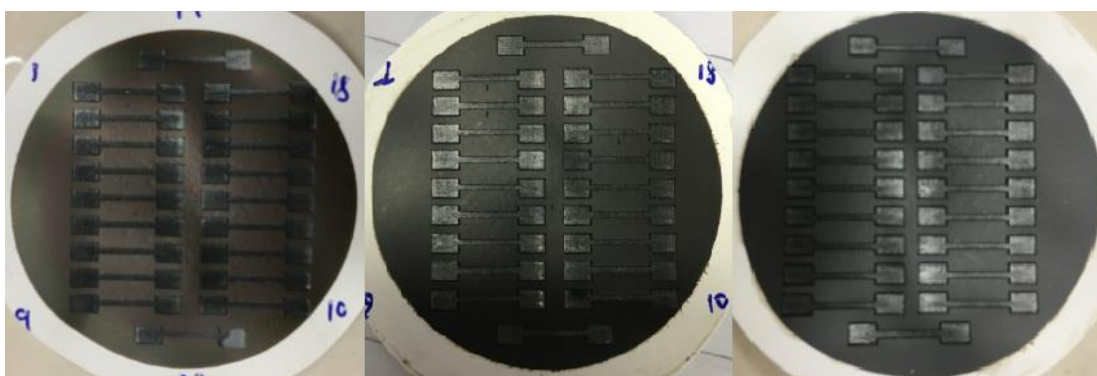


Figura 36. Filmes de óxido de grafeno GO2, GO4 e GO6 (da esquerda para direita) com padrões impressos.

A partir do gráfico da Figura 37 no qual são apresentados os valores médios de resistência elétrica obtidos nos filmes supracitados, é possível perceber que à medida que a quantidade de óxido de grafeno aumenta, a resistência elétrica do

padrão reduzido diminui. Esse comportamento é esperado, uma vez que a resistência elétrica é uma medida que depende da geometria da amostra. Neste caso, em específico, a resistência elétrica é inversamente proporcional à espessura do filme. Assim, filmes mais espessos, como o GO6, possuem resistência elétrica maior se comparada aos filmes mais finos, como o GO2. A resistência elétrica do filme diminuiu cerca de 40% ao triplicar a quantidade de óxido de grafeno do filme GO2.

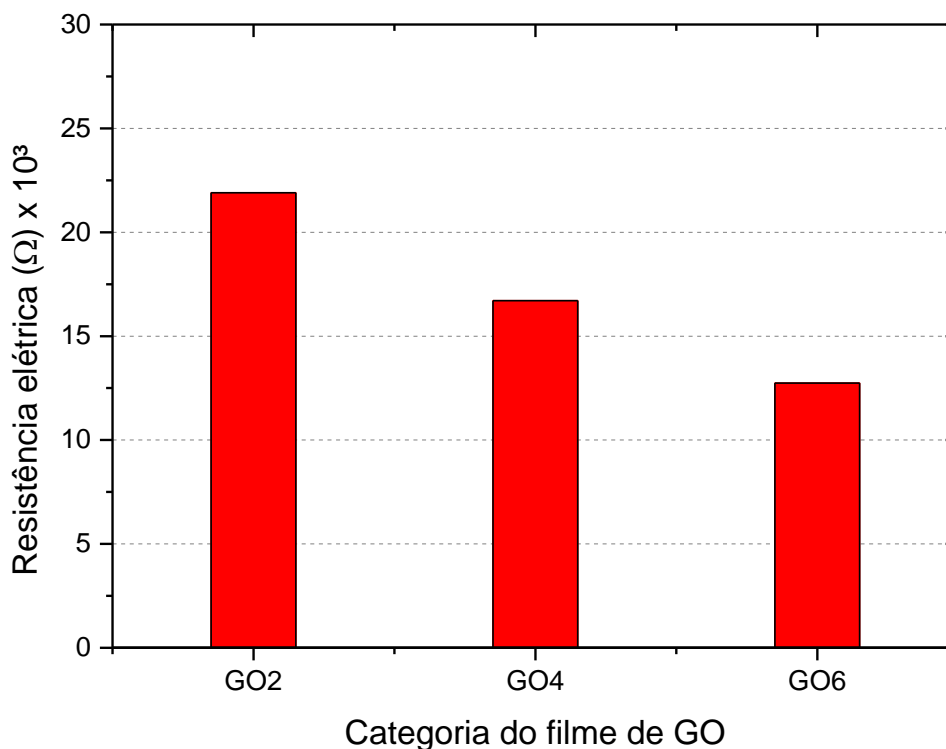


Figura 37. Resistência elétrica média de padrões impressos nos filmes GO2, GO4 e GO6.

7.10. Resistência de folha de filmes de óxido de grafeno reduzido

Após a obtenção das resistências características (R_v e R_h) dos filmes de GO reduzidos a laser, a resistência de folha foi calculada. Dos resultados obtidos, a menor resistência de folha foi igual a 0,90 MΩ/sq. Essa resistência de folha diz respeito à amostra de menor espessura, GO2. A resistência de folha das demais amostras alcançaram maiores valores, devido ao filme de GO analisado ser mais espesso. A Tabela 5 mostra o resultado dos cálculos de resistência de folha de cada um dos três tipos de filmes.

Tabela 5. Resistência de folha dos filmes de GO reduzidos.

Tipo do filme	m_{GO} (mg)	Resistência de folha (MΩ/sq)
GO2	1,5	0,90
GO4	3	1,16
GO6	4,5	1,37

Os valores mostrados na Tabela 5 estão bem aquém dos valores encontrados na literatura. Sokolov et al. (2012) [59], por exemplo, reduziram óxido de grafeno via laser e encontraram como resultado uma resistência de folha com valor entre 100 e 500 Ω/sq. Segundo eles, a técnica utilizada requereu um ambiente livre de oxigênio, bem como, para que houvesse uma redução completa do óxido de grafeno, foi necessária a realização de um pré-tratamento da amostra com aplicação de pulsos de laser com menor energia antes do tratamento principal. Também, outro trabalho sobre o tema que pode ser comparado é o de Kymakis et al. (2014) [60], no qual obtiveram filmes de óxido de grafeno reduzido a laser com resistência de folha igual 700 Ω/sq. De acordo com eles, a maior vantagem na técnica proposta é que a combinação de pulsos curtos de laser e uma correta frequência conseguem uma remoção muito rápida dos grupos funcionais de oxigênio da amostra de GO, sem afetar termicamente a estrutura do grafeno e o substrato de deposição.

Ao que se pode observar esses pesquisadores utilizaram técnicas diferentes, porém obtiveram resultados na mesma magnitude. Apesar de não ter sido analisado o nível de redução do GO das amostras, é possível inferir que a discrepância entre esses valores e os encontrados neste trabalho é consequência, principalmente, da imprecisão dos equipamentos que demandou algumas adaptações no transcorrer das atividades de pesquisa. Também, parte dessa diferença pode estar relacionada com a espessura das amostras, embora não tenha sido obtida a espessura das amostras GO2, GO4 e GO6 para tal comparação. Por fim, problema na caracterização elétrica, tal como dificuldade na soldagem dos fios aos pontos de contato da amostra, pode ter influenciado sensivelmente no valor das respectivas resistências de folha.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos três tipos de filmes de óxido de grafeno, a partir de uma solução com concentração igual a 0,742 g/L, sendo que para cada um deles foi utilizada uma quantidade diferente de material depositado sobre o substrato. Os filmes produzidos apresentaram intensidades de cor diferentes, sendo que quanto maior a quantidade de óxido de grafeno depositado sobre o substrato, mais escuro é o filme.

Um dos entraves para execução da impressão dos padrões foi a falta de controle da potência do laser, tornando-se necessárias algumas adaptações no gravador. Então, convenientemente, um potenciômetro de precisão multivoltas foi instalado e mapeado, de modo que viabilizou o controle da potência do laser em uma faixa de 0 a 145 mW.

A partir dos testes preliminares mais uma limitação ficou evidente. Não havia continuidade das linhas impressas, pois existia um espaçamento entre os pontos impressos. Além disso, a distribuição não uniforme da energia do feixe de laser fez atingir elevadas temperaturas no local aplicado ao ponto de causar danos nessa região. Em vistas de reduzir esses efeitos foi adotada como alternativa a desfocalização do feixe, o que apresentou resultados satisfatórios para resolução desses problemas e prosseguimento do trabalho.

No que diz respeito ao tempo de queima, o qual determina a completa ou parcial redução do GO, bem como afeta a sobreposição dos pontos e das linhas adjacentes dos padrões, restou apurado que se o tempo de queima for muito baixo não ocorre a redução completa do GO, resultando na descontinuidade entre as linhas impressas. Caso contrário, é possível que sejam causados danos ao filme devido ao longo tempo exposto à energia do feixe de laser, resultando em um efeito negativo ao esperado: ao invés da resistência elétrica aumentar ela diminui.

Analisando a resistência elétrica dos padrões impressos em função da potência do laser entende-se que a quantidade de energia fornecida pelo feixe de laser determina a capacidade de quebrar as ligações químicas dos grupos funcionais pendurados na cadeia de átomos de carbono. Logo, é evidente que a potência do laser utilizado na redução do óxido de grafeno tem influência direta nos resultados obtidos. Laser com baixa potência não fornece energia suficiente para quebrar as

ligações dos grupos funcionais. Já as combinações de parâmetros envolvendo elevadas potências de laser resultam em padrões com menores resistências elétricas. Porém, vale ressaltar que potências muito altas também podem danificar as camadas de carbono, bem como danificar o substrato.

A fim de avaliar o comportamento da resistência elétrica em função da quantidade de material depositada sobre o substrato foram realizadas medidas da resistência elétrica de padrões reduzidos a laser em filmes de GO produzidos com diferentes quantidades. Foi possível perceber que à medida que a quantidade de óxido de grafeno aumenta, a resistência elétrica do padrão reduzido diminui. Esse resultado era esperado, uma vez que a resistência elétrica é uma medida que depende da geometria e tamanho da amostra. Nesse caso, a resistência elétrica é inversamente proporcional à espessura do filme que, por sua vez, está relacionada com a quantidade de material depositado no substrato. Logo, filmes mais espessos apresentaram resistência elétrica maior do que filmes mais finos.

Considerando que submeter um filme de óxido de grafeno à um feixe de por um longo período de tempo pode danificar o filme, foi ponderada a possibilidade de reduzir o óxido de grafeno expondo-o à pequenas doses de energia por várias vezes ou, também, reduzir em meio a soluções aquosas a fim de dissipar o calor com maior tempo de queima. Em ambos os casos não houve efeitos positivos em relação à resistência elétrica dos padrões reduzidos.

A menor resistência de folha foi igual a 0,90 M Ω /sq. Essa resistência de folha diz respeito à amostra de menor espessura, GO2. Os valores de resistência de folha obtidos neste trabalho estão bem aquém dos valores encontrados na literatura. Os principais fatores que podem ter influenciado sensivelmente no valor das respectivas resistências de folha foram: a imprecisão dos equipamentos, a qual demandou algumas adaptações; problema na caracterização elétrica, tal como dificuldade na soldagem dos fios aos pontos de contato da amostra; e, também, a espessura das amostras, embora não tenha sido obtida a espessura das amostras GO2, GO4 e GO6 para tal comparação.

Por fim, pela observação dos aspectos mencionados, entende-se que a condutividade elétrica de filmes de óxido de grafeno reduzidos a laser não depende apenas de uma variável, mas sim da combinação de diversos parâmetros que, juntos, possibilitam a recuperação das ligações do carbono deixando as camadas de grafeno

parcialmente livres de grupos funcionais contendo oxigênio e minimizando o número de defeitos dessas camadas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. E. D. Vieira Segundo and E. O. Vilar, "Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 2, no. 2016, pp. 54–57, 2017.
- [2] W. Gao *et al.*, "Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 8, pp. 496–500, 2011.
- [3] K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy, Z. C. Chen, K. H. Cheng, and Z. X. Cai, "Laser direct patterning of a reduced-graphene oxide transparent circuit on a graphene oxide thin film," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 24, 2013.
- [4] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, "Materials Science and Engineering: An Introduction," *Sci. (New York, N.Y.)*, pp. 1329–1334, 2014.
- [5] L. Dong and Q. Chen, "Properties, synthesis, and characterization of graphene," vol. 4, no. 1, pp. 2009–2010, 2010.
- [6] D. R. Cooper *et al.*, "Experimental Review of Graphene," vol. 2012, 2012.
- [7] C. Marquez, N. Rodriguez, R. Ruiz, and F. Gamiz, "Electrical characterization and conductivity optimization of laser reduced graphene oxide on insulator using point-contact methods," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 52, pp. 46231–46237, 2016.
- [8] C. Petridis *et al.*, "Solution processed reduced graphene oxide electrodes for organic photovoltaics," *Nanoscale Horiz.*, vol. 1, no. 5, pp. 375–382, 2016.
- [9] Y. Zhou *et al.*, "Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 67–71, 2010.
- [10] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, and M. K. Khraisheh, "Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: a review," vol. 2, no. September, pp. 1–19, 2015.
- [11] Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, "Graphene based new energy materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1113, 2011.
- [12] T. Chang, Z. Chen, H. Han, and S. Tseng, "Surface patterning of multilayer graphene by ultraviolet laser irradiation in biomolecule sensing devices," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 543–549, 2015.

- [13] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes publications, 1993.
- [14] E. M. A. Peixoto, "Carbono," *Química Nov. na Esc.*, no. 5, p. 34, 1997.
- [15] P. S. Karthik, A. L. Himaja, and S. P. Singh, "Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives," *Carbon Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 219–237, 2014.
- [16] A. J. G. Zarbin and M. M. Oliveira, "Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vandis?," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 10, pp. 1533–1539, 2013.
- [17] I. L. Shabalin, "Carbon (Graphene/Graphite)," in *Ultra-High Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals*, Springer, Dordrecht, 2014, pp. 7–235.
- [18] Z. Ren, Y. Lan, and Y. Wang, "Aligned Carbon Nanotubes," in *Physics, concepts, fabrication and devices*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, p. 300.
- [19] E. Edelson, "Carbon Allotropes: And then there were three," *Mosaic*, vol. 23, no. 3, p. 11, 1992.
- [20] S. Kapoor, M. Goyal, and P. Jindal, "Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) on Mechanical Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Nano-Composite," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 17, pp. 1–6, 2017.
- [21] H. Dai, "Carbon nanotubes : opportunities and challenges," vol. 500, pp. 218–241, 2002.
- [22] M. Paradise and T. Goswami, "Carbon nanotubes - Production and industrial applications," *Mater. Des.*, vol. 28, no. 5, pp. 1477–1489, 2007.
- [23] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [24] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [25] C. S. Allen and J. H. Warner, "Properties of Graphene," in *Graphene - Fundamentals and emergent applications*, no. 2009, Oxford: Elsevier Inc., 2013, pp. 61–127.
- [26] C. A. Dartora, M. J. S. Jimenez, and F. Zanella, "Os fundamentos da física dos

- férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 37, no. 3, pp. 3301-1-3301–13, 2015.
- [27] A. M. B. Gonçalves, “Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial,” p. 107, 2012.
- [28] S. Bharech, “A Review on the Properties and Applications of Graphene,” no. May 2015, pp. 3–7, 2016.
- [29] R. R. Nair *et al.*, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [30] J. Bohr, “Adhesive tape exfoliation: Why it works for graphene,” *Epl*, vol. 109, no. 5, 2015.
- [31] N. L. D. E. Camargo, “Influência do grau de redução do óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido nas suas propriedades eletroquímicas,” 2015.
- [32] N. Krane, “Preparation of Graphene Selected Topics in Physics : Physics of Nanoscale Carbon,” *Growth Lake*, vol. 4, no. 4, pp. 1–5, 1993.
- [33] A. Cansan, D. Marini, E. Panazzolo, G. Gobbi, and V. C. De Franco, “PROJETO DE PRODUÇÃO DO GRAFENO POR MICROESFOLIAÇÃO MECÂNICA DO GRAFITE PIROLÍTICO FORTEMENTE ORIENTADO,” *III Congr. Pesqui. e Extensão da FSG*, pp. 142–155, 2009.
- [34] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. March, pp. 109–162, 2007.
- [35] D. Chen, L. Tang, and J. Li, “Graphene-based materials in electrochemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, p. 3157, 2010.
- [36] G. Kalita and M. Tanemura, “Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications,” in *Graphene Materials - Advanced Applications*, G. Z. K. Kyzas and A. C. Mitropoulos, Eds. IntechOpen, 2017, pp. 41–66.
- [37] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.

- [38] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, and K. P. Loh, "Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 23, pp. 7306–7316, 2017.
- [39] W. Huang, "Graphene Oxide Nanopapers," in *Nanopapers: From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications*, Elsevier, 2018, pp. 1–26.
- [40] D. C. B. Alves, "Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais: Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e Novos Materiais Baseados em Óxido de Grafeno," Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [41] G. L. Cordeiro *et al.*, "Síntese química e caracterização de grafeno," in *59º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2015, pp. 2323–2332.
- [42] W. K. C. Yung, G. Li, H. M. Liem, H. S. Choy, and Z. Cai, "Eye-friendly reduced graphene oxide circuits with nonlinear optical transparency on flexible poly(ethylene terephthalate) substrates," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 43, pp. 11294–11299, 2015.
- [43] R. Kumar, R. K. Singh, D. P. Singh, E. Joanni, R. M. Yadav, and S. A. Moshkalev, "Laser-assisted synthesis, reduction and micro-patterning of graphene: Recent progress and applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 342, pp. 34–79, 2017.
- [44] I. Miraoui, M. Boujelbene, and M. Zaied, "High-Power Laser Cutting of Steel Plates: Heat Affected Zone Analysis," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, p. 8, 2016.
- [45] W. Zhou, R. P. Apkarian, and Z. L. Wang, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy."
- [46] R. Parmar, K. S. Gour, D. Singh, O. P. Singh, and V. N. Singh, "The Role of Scanning Electron Microscope (SEM) in Nanotechnology," no. January, 2018.
- [47] J. M. Howe, "Basics and Methods," pp. 1–38, 2012.
- [48] L. A. S. de Castro, "Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura," *Pelotas: Embrapa Clima Temperado*, vol. 93, p. 37 p, 2002.
- [49] K. C. G. Hofelmann, "Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)," Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC, 2013.

- [50] D. L. A. de Faria, M. C. Afonso, and H. G. M. Edwards, "Espectroscopia Raman : Uma nova luz no estudo de bens culturais," *Rev. do Mus. Arqueol. e Etnol.*, vol. 12, pp. 249–267, 2002.
- [51] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [52] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, "Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials," *New Dev. Phot. Mater. Res.*, pp. 1–20, 2013.
- [53] A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi, and E. J. Corat, "Caracterização De Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman," *Rev. Bras. Apl. Vácuo*, vol. 24, no. 2, pp. 98–103, 2008.
- [54] D. L. Costa E Silva, L. Reyes, P. Kassab, A. Domingues, D. Santos, and M. F. Pillis, "Evaluation of Carbon thin Films Using Raman Spectroscopy," *Mater. Res.*, vol. 21, no. 4, pp. 1–6, 2018.
- [55] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, 2001.
- [56] C. Ferrante *et al.*, "Raman spectroscopy of graphene under ultrafast laser excitation," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [57] M. Angelo and M. R. Baldan, *Rotina de Ajuste do Espectro Raman de Primeira Ordem para Materiais Carbonosos*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2017.
- [58] F. C. Tai, S. C. Lee, C. H. Wei, and S. L. Tyan, "Correlation between ID/IG Ratio from Visible Raman Spectra and sp²/sp³ Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 7, pp. 1847–1852, 2006.
- [59] D. A. Sokolov, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, and T. M. Orlando, "Excimer laser reduction and patterning of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 81–89, 2012.
- [60] E. Kymakis, C. Petridis, T. D. Anthopoulos, and E. Stratakis, "Laser-assisted reduction of graphene oxide for flexible, large-area optoelectronics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 1, 2014.

- [61] L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, and W.-Z. Shi, "Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 7, pp. 2431–2436, 2011.
- [62] N. S. Struchkov, V. A. Kondrashov, R. Y. Rozanov, and V. K. Nevolin, "Research and development of the method of graphene oxide thin films local reduction by modulated laser irradiation," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 816, p. 012014, Mar. 2017.
- [63] J. de O. Aranda, "Síntese e Caracterização de Nanomateriais: Óxido de Grafeno e Dissulfeto de Molibdênio," Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2017.

APÊNDICE A – Determinação da Concentração de Óxido de Grafeno

A concentração de óxido de grafeno foi determinada a partir do peso em massa deste composto presente em 10 mL de solução. Para isso, foi utilizado um copo plástico de capacidade de 50 mL e uma balança de precisão.

Inicialmente, foi aferido o peso do copo plástico vazio (P_{copo}) e, em seguida, foram colocadas 10 mL de solução de óxido de grafeno dentro dele. Posteriormente, o copo contendo óxido de grafeno foi inserido em uma estufa térmica à temperatura de 40° C a fim de secar toda a água presente na solução. Após 3 dias de secagem, ele foi retirado da estufa e pesado novamente.

Para efeitos de cálculos, sabe-se que o peso obtido na balança (P_{total}) é igual ao peso do óxido seco (P_{GO}) adicionado ao peso do copo plástico (P_{copo}). Então, a concentração de óxido de grafeno foi obtida realizando o cálculo da equação 1.

$$C_{GO} = \frac{P_{GO}}{10} = \frac{(P_{total} - P_{copo})}{10} \quad (2)$$

Considerando o peso total igual a 0,60661 g e o peso do copo igual a 0,59919 g, a concentração de óxido de grafeno obtida por meio da equação 1 é igual a 0,742 g/L.