



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO E DISPERSÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA  
BIODEGRADÁVEL**

**THUANY GARCIA MARASCHIN**

QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre  
Novembro, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO E DISPERSÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA  
BIODEGRADÁVEL**

**THUANY GARCIA MARASCHIN**

Química Industrial

ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. NARA REGINA DE SOUZA BASSO

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Novembro, 2016**

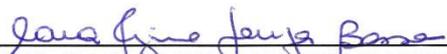


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E DISPERSÃO EM MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL

**CANDIDATO: THUANY GARCIA MARASCHIN**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA**

### BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. MARLY ANTONIA MALDANER JACOBI - PPGQ - UFRGS**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.*  
*(Arthur Schopenhauer)*

## **DEDICATÓRIA**

À minha família e os amigos que me apoiaram.

## AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, principalmente aos meus pais, que mesmo com todas as dificuldades me ampararam e ofereceram suporte emocional e financeiro, sem eles eu não conseguiria.

À minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Nara R. de S. Basso, pela amizade e confiança e por todo apoio e inspiração na evolução dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.

À professora Dr<sup>a</sup>. Griselda B. Galland, pelo empenho nas inúmeras reuniões até conseguirmos as caracterizações ideais.

Ao Dr. Adriano Friedrich Feil e a Dr<sup>a</sup>. Marly Antonia Maldaner Jacobi por participarem da banca desta dissertação.

Ao Matheus e seus pais, pela paciência, incentivo e compreensão.

À Luciane München, pela amizade e pelos momentos de desabafo e por me manter firme, forte e poderosa.

À Cristhiane Valente pela indispensável ajuda na preparação e caracterização dos filmes, que, mesmo na correria, encontrou um tempinho para me salvar.

À Raiane Gonçalves por toda ajuda nas análises e pelas conversas e dicas para escrever.

À Maria Helena por me ajudar em momentos de tensão.

A todas “nanogirls”, colegas de orientação, pelas amizades que construí e que vão continuar presentes em minha vida.

Ao Giovani Pavoski por sempre me ajudar.

Aos alunos de Iniciação Roberto Correa e Leíse Pasa, que me acompanharam na obtenção dos grafenos e dos nanocompósitos.

Aos amigos do LOR-PUCRS, nem tenho como citar todos os nomes, mas sou grata pelo acolhimento, pelas conversas, pelo café 20 molar, pela ajuda no laboratório, nas caracterizações e na preparação desta dissertação.

Aos amigos do Almoxarifado da Química, pela amizade e ajuda.

Ao técnico Sérgio Alegre, por me auxiliar nas reduções térmicas.

Ao Nelson Goes pela ajuda em confeccionar as vidrarias, sem a segunda ampola, eu não teria finalizado a dissertação.

Ao pessoal do laboratório do K-106 da UFRGS por todo suporte.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Considerando que este trabalho não teve início apenas no mestrado, agradeço a todos que me ajudaram desde o começo da Iniciação Científica, aos professores, ao pessoal da limpeza, aos técnicos do LabCEMM, enfim, a todos que participaram desta etapa.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>16</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>22</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Obtenção do grafeno partindo do grafite.....</b>	<b>23</b>
3.1.1. Técnicas de obtenção do grafeno.....	25
3.1.1.1. Óxido de grafeno .....	27
3.1.1.2. Óxido de grafeno reduzido.....	29
<b>3.2. Quitosana.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3. Grafeno/quitosana.....</b>	<b>34</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. Obtenção dos óxidos de grafeno.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2. Redução térmica dos óxidos de grafeno .....</b>	<b>40</b>
<b>4.3. Caracterizações dos óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos ....</b>	<b>41</b>
4.3.1. Difração de Raio-X (DRX).....	42
4.3.2. Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	43
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
4.3.5. Análise Elementar (CHN).....	44
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	44
4.3.7. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM).....	44

4.3.8. Condutividade Elétrica .....	45
<b>4.4. Preparação dos nanocompósitos de quitosana .....</b>	<b>45</b>
4.4.1. Confeção do filme de quitosana pura.....	45
4.4.2. Confeção dos filmes com adição de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido .....	46
<b>4.5. Caracterizações dos nanocompósitos .....</b>	<b>47</b>
4.5.1. Ensaio de degradação hidrolítica.....	47
4.5.2. Grau de Intumescimento (%GI) .....	49
4.5.3. Análise do pH.....	49
4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	50
4.5.5. Condutividade Elétrica .....	50
4.5.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
5.1. Obtenção dos óxidos de grafeno.....	52
5.2. Redução térmica dos óxidos de grafeno .....	61
5.3. Considerações parciais .....	73
<b>6. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/QUITOSANA .....</b>	<b>74</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>86</b>
<b>8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação estrutural do grafite, adaptado de GOPAKUMAR, 2004.	23
Figura 3.2. Esquema de produção da abordagem <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> adaptado de EDWARDS, 2013. ....	25
Figura 3.3. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de DREYER, 2010. ....	27
Figura 3.4. Espectro de difração de DRX, avaliando três métodos de oxidação do grafite, adaptado do estudo feito por POH, 2012. ....	29
Figura 3.5. Obtenção de OGR partindo do grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG), adaptada de CHUA, 2014. ....	30
Figura 3.6. Representação da estrutura da quitosana, onde n é o grau de polimerização, adaptado de FANG, 2015. ....	33
Figura 3.7. Representação estrutural do composto grafeno/quitosana, adaptada de HU, 2011. ....	35
Figura 4.1. Imagem digital da suspensão de OG após a correção do pH. ....	40
Figura 4.2. Imagem digital antes da redução (a) e após a redução (b). ....	40
Figura 4.3. Esquema de preparação dos filmes de QT pura e com adição das cargas em diferentes percentuais. ....	46
Figura 5.1. Imagens de MEV-FEG do grafite FINE de partida em diferentes escalas (a) 5 $\mu\text{m}$ e (b) 4 $\mu\text{m}$ . ....	52
Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG do óxido de grafeno (FN24h) em diferentes escalas (a) 5 $\mu\text{m}$ e (b) 4 $\mu\text{m}$ . ....	53
Figura 5.3. Imagens de MET do óxido de grafeno (FN24h) em 300 000 vezes. ....	54
Figura 5.4. Imagem de AFM para amostra de FN24h. ....	54
Figura 5.5. Difrátogramas referentes às análises de DRX do grafite FINE de partida e dos óxidos de grafeno obtidos em diferentes tempos de oxidação. ....	55
Figura 5.6. (a) Espectros Raman do grafite FINE de partida e (b) Espectros Raman das amostras de óxido de grafeno variando o tempo de reação. ....	57

Figura 5.7. TGA das amostras de FINE de partida e das amostras de óxidos de grafeno variando o tempo de reação.....	58
Figura 5.8. Imagens MEV-FEG das amostras de OGR na escala de aumento de 20 000 vezes. (a) FN12h6, (b) FN24h6 e (c) FN48h6. ....	62
Figura 5.9. Imagens de MEV-FEG das amostras de OGR na escala de aumento de 20 000 vezes. (a) FN12h10, (b) FN24h10 e (c) FN48h10. ....	62
Figura 5.10. Imagens de MET das amostras de OGR na escala de aumento de 200 000 vezes: (a) FN24h6 e (b) FN24h10. ....	63
Figura 5.11. Imagens de MET da amostra de FN24h10 na escala de aumento de 500 000 vezes. ....	64
Figura 5.12. Imagens de AFM da amostra de FN24h10. ....	64
Figura 5.13. Difrátogramas referentes às análises de DRX dos OGR. (a) FN12h6 e FN12h10, (b) FN24h6 e FN24h10 e (c) FN48h6 e FN48h10. ....	65
Figura 5.14. Espectros referentes às análises de RAMAN dos OGR variando o tempo de oxidação e nas temperaturas de redução de 600°C e 1000°C. ....	68
Figura 5.15. TGA dos OGR variando o tempo de oxidação. (a) na temperatura de redução de 600°C e (b) na temperatura de redução 1000°C. ....	70
Figura 5.16. Imagens MEV-FEG do filme de quitosana pura: (a) superfície e (b) corte transversal. ....	74
Figura 5.17. Imagens MEV-FEG dos filmes nanocompósitos com OG, superfície: (a) QT/OG 0,5 (b) QT/OG 3 e (c) QT/OG 5. Corte transversal: (d) QT/OG 0,5 (e) QT/OG 3 e (f) QT/OG 5. ....	75
Figura 5.18. Imagens MEV-FEG dos filmes nanocompósitos com OGR, superfície: (a) QT/OGR 0,5 (b) QT/OGR 3 e (c) QT/OGR 5. Corte transversal: (d) QT/OGR 0,5 (e) QT/OGR 3 e (f) QT/OGR 5. ....	76
Figura 5.19. TGA dos filmes de QT pura e QT com adição de OG. ....	77
Figura 5.20. TGA dos filmes de QT pura e QT com adição de OGR. ....	77
Figura 5.21. Gráfico do comportamento comparativo de perda de massa (%) entre os filmes de QT e dos filmes de QT com adição de OG (média, n=4). Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: **p<0,01. ....	79

- Figura 5.22. Gráfico do comportamento comparativo de perda de massa (%) entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OGR, (média, n=4). Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \*\*p<0,01.80
- Figura 5.23. Gráfico do comparativo do %GI entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OG. Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \*p<0,05 e \*\*p<0,01.....82
- Figura 5.24. Gráfico do comparativo do %GI entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OGR. Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT:\*p<0,05; \*\*p<0,01; \*\*\*p<0,001.....84

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1. Resultados de ângulo  $2\theta$ , distância interlamelar ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C) e o número de lâminas estimado por cristal nas amostras de FINE de partida e nos OG obtidos variando o tempo de oxidação. .... 56
- Tabela 5.2 Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{máx}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras de grafite FINE de partida e os óxidos de grafeno. .... 59
- Tabela 5.3. Condutividade elétrica realiza pelo método de 4 pontas para as amostras de grafite FINE de partida e os OG variando tempo de oxidação. .... 60
- Tabela 5.4. Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio e a razão C/O obtidos através da técnica de CHN para amostra do FINE de partida e dos OG obtidos variando o tempo de oxidação..... 60
- Tabela 5.5. Resultados de ângulo  $2\theta$ , distância interlamelar ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C) e o número de lâminas estimado por cristal..... 66
- Tabela 5.6. Resultados referentes à  $I_D/I_G$  dos óxidos reduzidos retirados dos espectros Raman. .... 69
- Tabela 5.7. Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{máx}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras de grafite FINE de partida e os óxidos de grafeno reduzidos..... 71
- Tabela 5.8. Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos através da técnica de CHN para a amostra FINE de partida e para os OGR. .... 71
- Tabela 5.9. Condutividade elétrica realizada pelo método de 4 pontas para as amostras de OGR. .... 72
- Tabela 5.10. Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{máx}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras do filme de QT pura e de todos os filmes nanocompósitos obtidos com adição de OG e OGR. 78
- Tabela 5.11. Comportamento do pH da solução de PBS em função do tempo de incubação para todos os filmes estudados (média, n=4). Não significativo estatisticamente em comparação com o grupo BRANCO:  $p>0,05$ ..... 81

Tabela 5.12. Condutividade elétrica do filme QT pura e dos nanocompósitos QT/OG e QT/OGR. ....	85
--	----

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Reagentes utilizados e suas características.....	38
Quadro 4.2. Siglas utilizadas para denominar os OG e os OGR obtidos. ....	41
Quadro 4.3. Massas das amostras utilizadas e os nomes atribuídos aos filmes confeccionados. ....	47

## LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ANOVA	Análise de variância
C	Tamanho do cristal
DRX	Difração de Raio-X
$d_{002}$	Distância interlamelar entre os planos 002
FINE	Grafite Grafine
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
g	Grama
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
mL	Mililitro
MM	Massa molar
nm	Nanômetros
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PBS	Solução tampão fosfato salino
pH	Potencial de hidrogênio
QT	Quitosana
S/cm	Siemens/cm (condutividade)
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{m\acute{a}x}$	Faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação
$T_{onset}$	Faixa de temperatura inicial de degradação
$\beta$	Largura da meia altura
$\theta$	Ângulo de Bragg
%GI	Grau de intumescimento

## RESUMO

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável**. Porto Alegre. 2016. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O desenvolvimento de metodologias capazes de preparar novos materiais, que utilizem grafeno na sua estrutura, representa inovação tecnológica que transforma produtos de baixo custo em materiais avançados com alto valor agregado. O presente trabalho está relacionado com a preparação de óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) em quantidades razoáveis visando à preparação de nanocompósitos baseados em matriz polimérica biodegradável. Partindo do grafite natural, Grafine, foram investigadas condições experimentais para obtenção do OG e sua forma reduzida, OGR, pelo método da esfoliação química, seguida de redução térmica. A fim de otimizar o processo foram avaliados tempo de oxidação (12, 24 e 48 horas) e temperatura de redução (600°C e 1000°C). Os filmes dos nanocompósitos com diferentes quantidades de grafenos (0,5; 3 e 5% m/m) dispersos na matriz de quitosana foram preparados usando a metodologia da evaporação do solvente. A caracterização dos materiais preparados deu-se por: Microscopia Eletrônica de Varredura, de Transmissão e de Força Atômica, Difração de Raios X, Análise Termogravimétrica, Análise Elementar, Espectrometria RAMAN e Análise de condutividade elétrica. O tempo de oxidação de 24 horas foi suficiente para a intercalação de grupos funcionais entre as lâminas de grafeno e obtenção de OG com 29% de oxigênio. A redução na temperatura de 1000°C foi eficiente na restauração da rede gráfitica e resultou em OGR com um empilhamento de 7-8 lâminas, estável termicamente e com condutividade elétrica de 55 S/cm. A adição dos grafenos na matriz biodegradável não modificou a sua estabilidade térmica e não alterou significativamente o processo de perda de massa dos nanocompósitos preparados.

Palavras-Chaves: Grafeno; óxido de grafeno; quitosana; AFM; RAMAN.

## ABSTRACT

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide and Dispersion in Biodegradable Polymeric Matrix.** Porto Alegre. 2016. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

The development of methodologies able to prepare new materials, using graphene in its structure, is technological innovation that converts low-cost products in advanced materials with aggregate amount. The present work is related with the preparation of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) in reasonable quantities directed to prepare nanocomposites based on biodegradable polymeric matrix. Initiating from natural graphite, Grafine, experimental conditions were investigated to obtain the GO and its reduced form, RGO, by the method of chemical exfoliation followed by thermal reduction. In order to optimize the process were evaluated oxidation time (12, 24 and 48 hours) and temperature reduction (600°C and 1000°C). The films of the nanocomposites containing different amounts of graphene (0.5; 3 and 5% w/w) dispersed in the chitosan matrix were prepared using solvent evaporation method. The characterization analyses of materials obtained were made by: Scanning Electron Microscopy, Transmission and Atomic Force, X-ray Diffraction, Thermogravimetric analysis, Elemental Analysis, Raman spectroscopy and Electric Conductivity Analysis. The 24 hours of oxidation time was sufficient for the intercalation of functional groups between the sheets of graphene and obtain GO with 29% oxygen. The reduction in temperature of 1000°C was effective in restoring graphitic network and resulted in RGO with a stack of 7-8 sheets, thermally stable and electrical conductivity of 55 S/cm. Addition of graphene in the biodegradable matrix did not modify the thermal stability and it did not change substantially the process of degradation of the prepared nanocomposites.

Key-words: Graphene; Graphene Oxide; Chitosan; AFM; RAMAN.

## 1. INTRODUÇÃO

O campo da nanotecnologia cresce consideravelmente junto com o desenvolvimento de nanopartículas de diferentes morfologias. Nanomateriais têm ampla gama de aplicações devido às suas características estruturais. No entanto, a exploração de materiais com propriedades otimizadas permanece em foco (ALIVISATOS, 2015; SHAH, 2015).

Dentro da variedade de materiais pesquisados tais como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, os materiais em camadas são os mais estudados na área de materiais nanoestruturados 2D devido às suas propriedades únicas, com destaque para materiais baseados no carbono (GUPTA, 2015; SHAH, 2015; SOUZA, 2014).

O sucesso em aplicações comerciais de nanomateriais está relacionado com a capacidade em produzir materiais de alta qualidade em escala industrialmente viável, por exemplo, a introdução de pequena fração de grafeno pode melhorar substancialmente o desempenho mecânico de matrizes poliméricas, como em Polipropileno e em Polietileno (CHUA, 2014; FIM, 2014; MILANI, 2012).

A obtenção de grafeno a partir do grafite por métodos químicos é a abordagem mais promissora para a produção de grafeno em larga escala, podendo resultar no desenvolvimento rápido de novas tecnologias e posterior introdução no mercado (CHUA, 2014; CASTRILLÓN, 2015).

Materiais similares ao grafeno tais como óxido de grafeno (OG) e a sua forma reduzida (OGR), são estudados extensivamente na área da biotecnologia, devido às suas propriedades únicas e compatibilidade com outros nanomateriais, resultando

em aplicações em fototerapia, entrega de drogas, biossensores e compósitos com ação antibacteriana (BYUN, 2015; NANDA, 2015).

Além disso, devido à espessura em escala nanométrica, o grafeno possui grande área superficial comparada com a maioria dos outros nanomateriais, que lhe permite ser utilizado como adsorvente ou catalisador (CASTRILLÓN, 2015; ZUO, 2013).

Juntamente com o desenvolvimento da nanotecnologia, estudos sobre quitosana e seus derivados crescem a cada ano, pois compósitos baseados na quitosana combinam a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, a bioatividade, solubilidade em meio aquoso e a ausência de toxicidade (HU, 2011).

Estudos realizados por MAZAHERI demonstraram notável inibição do crescimento bacteriano, em que as camadas de OG melhoraram a capacidade bactericida da quitosana; em outro estudo do mesmo grupo, nanocompósitos de óxido de grafeno/quitosana/líquido iônico exibiram capacidade de remoção de Cr (VI) da água. Sem dúvidas, está aberta a janela dos nanomateriais, com intenso foco em grafeno (CHUA, 2014; LI, 2014; MAZAHERI, 2014).

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, foram estudadas as melhores condições experimentais para obtenção do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido a partir do grafite FLAKE. Foram avaliados diferentes tempos de reação de oxidação do grafite: 24 h, 48 h, 72 h e 96 h. Foi observado que em menores tempos de oxidação (24 h e 48 h), já se alcançavam tamanhos de cristais e distâncias interlamelares desejáveis (em torno de 0.8 nm e 10 nm respectivamente) (PAVOSKI, 2015).

Também foi observado que o melhor tempo de oxidação é o de 24 horas, pois os resultados de FT-IR evidenciaram a presença dos grupos funcionais oxigenados, os dados de DRX mostraram a diminuição no tamanho do cristal e a espectroscopia Raman confirmou a perturbação na rede  $sp^2$  devido à introdução dos grupos funcionais.

Com o processo de redução térmica do óxido de grafeno obtido, foi possível retirar grande parte de grupos funcionais e restaurar a estrutura grafítica, quando comparado com o método de redução química. Verificou-se por DRX a diminuição do tamanho dos cristais e a recuperação do espaçamento característico entre lâminas quando comparado ao grafite de partida, FLAKE.

Os óxidos obtidos pelo método de Staudenmaier foram reduzidos em cadinho aberto, em uma ampola fechada com atmosfera inerte de Argônio e em uma ampola fechada com ar. As temperaturas de redução foram de 600, 700 e 1000°C. Este estudo mostrou que o uso da ampola é indispensável. O DRX e o Raman confirmaram que com o cadinho aberto se perdia as frações mais leves. Assim, a metodologia com a ampola foi escolhida como metodologia de preparo para obtenção dos óxidos reduzidos.

Para dar continuidade neste trabalho, foi utilizado o grafite FINE (GRAFINE 99200, tamanho de grão maior que 75  $\mu\text{m}$ ), também cedido pela Companhia Nacional de Grafite. O FINE apresenta menor tamanho de partícula do que o testado anteriormente pelo grupo de pesquisa: FLAKE (grafite FLAKE 9950, tamanho de grão maior que 300  $\mu\text{m}$ ). A diferença está relacionada ao pré-tratamento, isto é, o grau de esfoliação obtido mecanicamente. Espera-se que melhores resultados possam ser obtidos, menor densidade de defeitos e empilhamento com menores números de lâminas de grafenos.

Este trabalho também avalia a influência da adição do OG e OGR nas propriedades de uma matriz biodegradável, a quitosana. E exhibe o comportamento de perda de massa desses sistemas, em solução tampão fosfato salino (PBS), por até 70 dias.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho consiste em obter, a partir da esfoliação química do grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersá-lo em matriz polimérica biodegradável, avaliando a influência nas propriedades térmicas, elétricas e tempo de perda de massa do nanocompósito comparado à matriz pura.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Preparar óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) partindo do grafite Grafine, um grafite de origem nacional;
- Avaliar as melhores condições experimentais a fim de obter OG e OGR com qualidade e em quantidade visando à preparação de nanocompósitos;
- Caracterizar os nanomateriais de carbono em relação à estrutura e propriedades térmicas e elétricas;
- Preparar nanocompósitos de quitosana/óxido grafeno e quitosana/óxido de grafeno reduzido em solução;
- Avaliar o processo de perda de massa dos nanocompósitos preparados em solução de PBS;
- Avaliar as propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos preparados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Obtenção do grafeno partindo do grafite

Nanoestruturas de carbono atraem grande atenção devido às suas propriedades excepcionais, abrindo uma nova área de pesquisa na ciência e nanotecnologia, graças à versatilidade do elemento carbono, que é considerado como a unidade estrutural básica da química orgânica. Dependendo das condições de formação, pode se apresentar em diversas formas alotrópicas: diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno (NARKSITIPAN, 2014; SILVA, 2013; YUAN, 2014).

No grafite (Figura 3.1.), cada átomo de carbono hibridizado em  $sp^2$  forma ligações  $\sigma$  com três átomos de carbono adjacentes, resultando na formação de camadas planares distribuídas numa rede hexagonal; cada átomo desta rede oferece um elétron num orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações  $\pi$  deslocalizados. As camadas estruturais adjacentes estão ligadas por forças de Van der Waals (SENGUPTA, 2011; SUN, 2011).

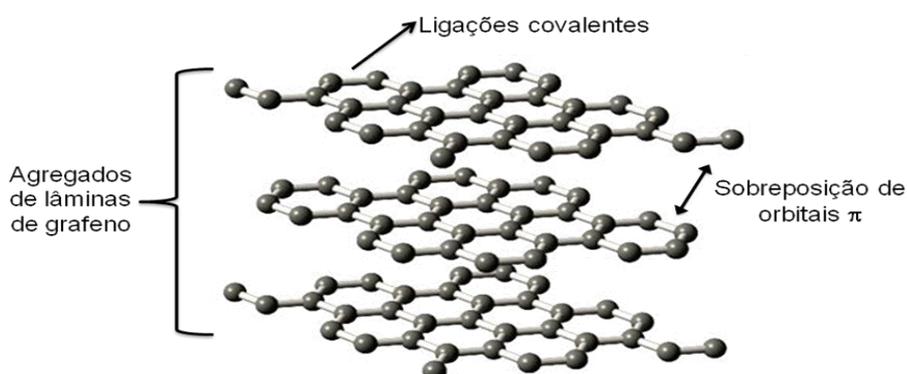


Figura 3.1. Representação estrutural do grafite, adaptado de GOPAKUMAR, 2004.

Em 2004, o grupo do professor GEIM conseguiu obter em laboratório o grafeno, nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização em  $sp^2$ , formando uma rede bidimensional (2D), lembrando a estrutura de favo de mel, sendo a base para outros nanomateriais baseados no carbono: pode ser embrulhado na forma de fulerenos, enrolados em nanotubos ou empilhados, constituindo o grafite (GEIM, 2007; SHIH, 2012).

Na definição da IUPAC, grafeno consiste numa camada única de carbono com natureza de hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito (MCNAUGHT, 2016).

O grafeno pode ser definido como estrutura 2D ideal para estudar as propriedades físico-químicas de diversos materiais nanoestruturados e suas aplicações. As áreas potenciais para a investigação são amplas, incluindo a otimização do desenvolvimento de novas técnicas para produzir materiais nanoestruturados com controle do número de camadas e melhorar a qualidade estrutural das camadas obtidas (GUPTA, 2015).

Esse material absorve apenas 2,3% da luz que nele incide o que permite sua utilização em eletrodos metálicos transparentes na indústria de células solares e biossensores (KRISHNA, 2015; NAIR, 2008).

Combinado com outros materiais, o grafeno abre novas perspectivas para obtenção de compósitos altamente resistentes e leves, os quais são utilizados, por exemplo, na construção de satélites e aviões. Também pode ser aplicado na produção de dispositivos de detecção de gás, onde a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno. Inspirado por este conceito, muitos sensores baseados em grafeno têm sido desenvolvidos para a detecção de uma larga variedade de moléculas, tais como  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $CO$  e  $NH_3$  (SHESHMANI, 2013; WEN, 2014).

A presença de grafeno em revestimentos de equipamentos cirúrgicos pode prevenir a formação de microrganismos patogênicos e ainda eliminar bactérias

específicas, tornando-o um potencial revestimento antimicrobiano. Porém, muitas destas aplicações requerem soluções ou dispersões do nanomaterial, o qual *in natura* não é disperso em água, mas pode ser disperso quando funcionalizado (BYUN, 2015; SHESHMANI, 2013).

Nesse contexto, surge o interesse por uma estrutura derivada do grafeno: o óxido de grafeno (OG), que é basicamente constituído de grupos hidroxila e epóxi, ligados às lâminas de grafeno, que o dotam de um carácter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água (SHAH, 2015).

### 3.1.1. Técnicas de obtenção do grafeno

Desde quando foi obtido pela esfoliação mecânica em 2004, o grafeno tem atraído grande interesse devido às suas propriedades únicas, como alta resistência à fratura, alto módulo de Young e alta condutividade térmica, cerca de  $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (DING, 2012).

A obtenção de grafeno pode ser dividida em duas abordagens principais, *top-down* e *bottom-up*, a primeira envolve a separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou pequenos empilhamentos, enquanto que os métodos *bottom-up* envolvem sintetizar grafeno partindo moléculas de carbono simples, como metano e etanol. O esquema genérico de ambos os métodos está representado na Figura 3.2 (CHUA, 2014; EDWARDS, 2013).

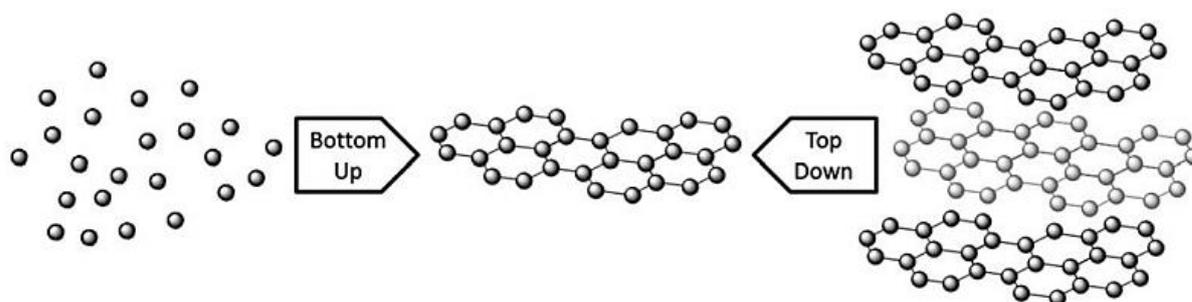


Figura 3.2. Esquema de produção da abordagem *top-down* e *bottom-up* adaptado de EDWARDS, 2013.

Enquanto os métodos *bottom-up* incluem, crescimento epitaxial sobre substratos de SiC e deposição de vapor químico (CVD), os métodos *top-down* incluem esfoliação mecânica e esfoliação por oxidação química seguida por redução dos derivados de grafeno, tais como óxido de grafeno (SANTOSH, 2015).

O método CVD parece ser uma abordagem ideal, contudo, além da necessidade de utilizar substratos, tais como Si, Ni ou Cu, é requerido o uso de altas temperaturas e processos para transferência sobre os substratos pretendidos (PARVEZ, 2014; STRUDWICK, 2015).

Os métodos *bottom-up* podem resultar em grafenos com menor grau de defeitos, fator crucial para aplicações na área da eletrônica, porém não são aplicáveis em nanocompósitos poliméricos, pois requererem grandes quantidades de material. Já os métodos *top-down* são avaliados como melhores quando aplicados para a produção de grafeno pelo seu baixo custo e elevado rendimento. Entretanto, deve-se considerar que o uso de grafeno tem extenso caminho a percorrer, pois a reprodutibilidade e a produção em larga escala, com controle do processo, permanecem desafiadores (BADHULIKA, 2015; DING, 2012; SHAH, 2015).

Inclusa na abordagem *top-down*, a rota de oxidação do grafite para obtenção de óxido de grafeno é amplamente utilizada devido aos baixos custos envolvidos, além da possibilidade de utilizar diferentes grafites de partida, diferentes rotas de oxidação e permitir a avaliação de diferentes condições e processos de redução, o que aumenta a variedade de materiais baseados no grafeno obtidos (BOTAS, 2013).

Portanto, em termos de alto rendimento e baixo custo, a abordagem *top-down* por meio da conversão química do grafite para OG seguida por redução tem sido considerada a mais adequada (JIN, 2010; SANTOSH, 2015).

Existem duas etapas principais para a produção de grafeno usando via química, primeiro, intercalando o grafite com oxidantes fortes e esfoliando por meio de ultrassom, formando OG e, em seguida, reduzindo o óxido de grafeno por redução química ou térmica, obtendo-se o OGR (DING, 2012).

Para a etapa de redução, os métodos disponíveis abrangem o tratamento térmico, a redução eletroquímica e a redução química; a última categoria é variável, usando uma gama de agentes redutores tradicionais, tais como hidrazina, boro-hidreto de sódio e hidreto de alumínio e lítio, e agentes verdes, como açúcares (WONG, 2014).

Uma das principais vantagens da utilização de grafite, precursor do óxido de grafeno (OG) e do óxido de grafeno reduzido (OGR), é a ampla oferta no País, já que o Brasil mantém o 3º lugar entre os principais produtores mundiais (com grandes reservas nos estados de Minas Gerais, Ceará e Bahia), atrás apenas da China e a da Índia (DUARTE, 2014; POTTS, 2011).

#### 3.1.1.1. Óxido de grafeno

Várias condições e reagentes para a oxidação do grafite são estudados, os quais podem ser amplamente classificados como à base de Clorato, métodos desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hofmann ou os métodos à base de Permanganato, estudados por Hummers e Offeman, possuindo variações com pequenas modificações (WONG, 2014).

A Figura 3.3 ilustra a provável composição da estrutura do óxido de grafeno.

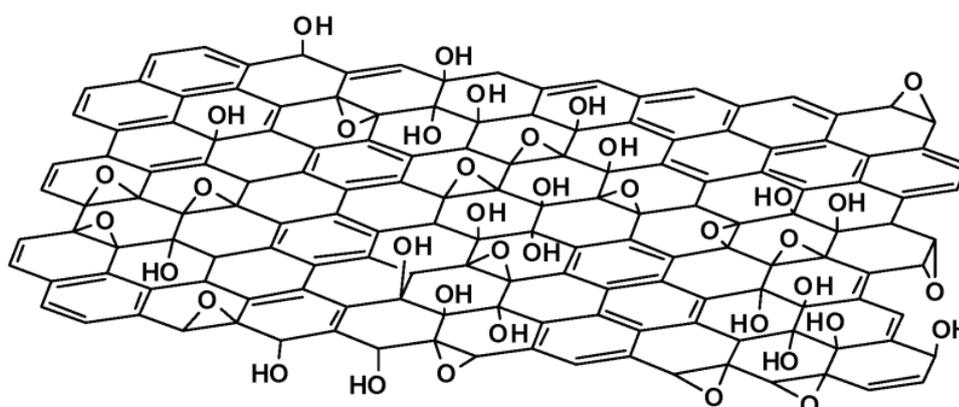


Figura 3.3. Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de DREYER, 2010.

Óxido de grafeno (OG), que é quimicamente semelhante ao grafite oxidado, consiste em estruturas grafiticas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila. É geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando ao OG características de hidrofiliabilidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (EDWARDS, 2013; NANDA, 2015; POTTS, 2011).

No entanto, a quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais pode variar de acordo com as condições de obtenção, já que as propriedades do OG estão associados com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido, estas características dependem do grafite de partida e das condições de reação, tais como o tempo oxidação, a temperatura e dos agentes oxidantes, o que apresenta forte influência sobre a reatividade destes materiais (BOTAS, 2012; SHAMAILA, 2016).

A introdução de grupos funcionais (tais como hidroxila e epóxi) resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de  $sp^2$  (planar) para  $sp^3$  (tetraédrica); os níveis de oxidação variam com base no método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI, 2014; GAO, 2015; MCALLISTER, 2007; SHAH, 2015).

A Figura 3.4 representa o espectro de difração de DRX adaptado do estudo feito por POH, em que foi avaliada a influência de três métodos de oxidação do grafite, os métodos de Staudenmaier (GO-ST) e Hofmann (GO-HO), que são base clorato e o método de Hummers (GO-HU) que é base permanganato. No espectro de DRX, foi observado que o pico de difração em  $2\theta$  próximo a  $26^\circ$ , que é atribuído ao grafite de partida, desapareceu completamente após os três processos de oxidação, isto implica que a oxidação completa de grafite para óxido de grafeno ocorreu para os três óxidos, independentemente dos diferentes métodos de preparação (POH, 2012).

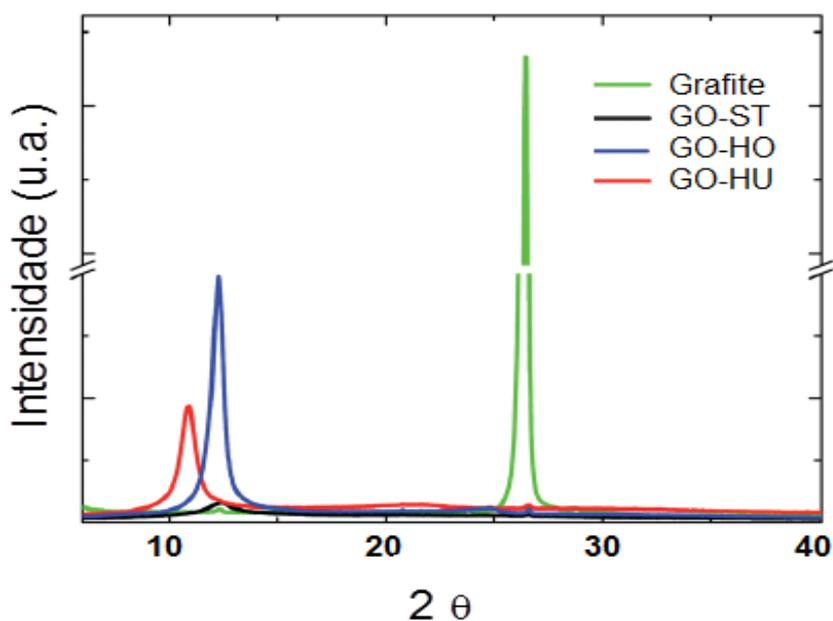


Figura 3.4. Espectro de difração de DRX, avaliando três métodos de oxidação do grafite, adaptado do estudo feito por POH, 2012.

Embora o aumento do número de grupos contendo oxigênio melhore a dispersibilidade aquosa do OG, também aumenta os defeitos na estrutura tornando-o eletricamente isolante; a fim de restaurar a condutividade, os grupos funcionais em OG devem ser removidos por meio da redução (BADHULIKA, 2015; DING, 2012; LEE, 2010).

### 3.1.1.2. Óxido de grafeno reduzido

As rotas de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) frequentemente relatadas são: redução térmica e redução química; na redução química são empregados agentes redutores, tais como hidrazina, boro-hidreto de sódio, compostos contendo enxofre, ácido ascórbico e vitamina C. O OGR também pode ser obtido por aquecimento rápido, neste método, a amostra seca é tipicamente colocada dentro de um tubo de quartzo e submetida a um súbito aumento de temperatura. O rápido aquecimento libera moléculas de CO, CO<sub>2</sub> e água, aumentando a pressão interna, forçando a separação das folhas. Os grupos funcionais presentes na superfície do OG começam a se decompor em cerca de 200°C (MCALLISTER, 2007; POTTS, 2011; SANTOSH, 2015).

Em termos propriedades estruturais e eletrônicas estes dois métodos distintos resultam em OGR, no entanto, na via de redução térmica não há necessidade de etapas de purificação, além de ser empregada somente temperatura como agente redutor, o que torna o método mais barato e rápido. Embora OGR apresente defeitos, há estreita semelhança com grafeno puro (pristine) e é altamente adequado para aplicações que requerem uma grande quantidade de nanomaterial (CHUA, 2014).

De acordo com BAGRI, o percentual de oxigênio que permanece no OGR é dependente da concentração inicial de oxigênio do OG, a proporção de grupos hidroxila/epóxi e a temperatura de redução (BAGRI, 2010).

A Figura 3.5 ilustra a rota de obtenção de OGR partindo do grafite, pelo método de oxidação seguido de redução.

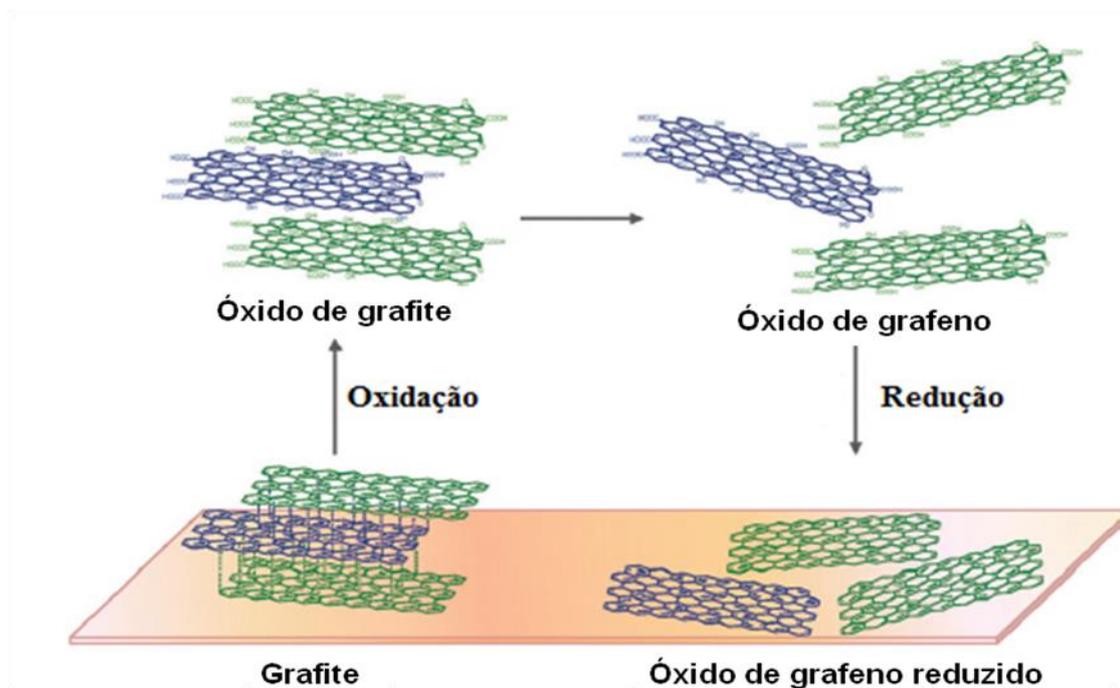


Figura 3.5. Obtenção de OGR partindo do grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG), adaptada de CHUA, 2014.

A redução térmica apresenta vantagens sobre a redução química em relação à restauração da estrutura gráfrica através da eliminação total ou parcial dos grupos

funcionais oxigenados. Esta metodologia é mais rápida, já que simultaneamente resulta na redução e esfoliação do OG. Além disso, não há necessidade de utilizar solventes, o que é vantajoso para aplicações que requerem material seco, como por exemplo, aplicação em baterias e eletrodos. Outra vantagem é a possibilidade de manter uma pequena fração dos grupos funcionais, inseridos na etapa de oxidação, após o processo de redução térmica, facilitando a interação com a matriz polimérica (BOTAS, 2013; MCALLISTER, 2007).

Materiais compósitos, que consistem em mais de um tipo de material, têm sido desenvolvidos com objetivo de resultar na combinação de propriedades químicas e físicas, criando novas áreas de aplicações, como a melhora do armazenamento de energia, produção de membranas para purificação de água, filmes finos, suporte para catalisadores e agentes de reforço em matrizes poliméricas. É possível visualizar que a utilização dos derivados químicos do OG e do OGR continua em expansão e motiva estudos ainda mais profundos (CALLISTER, 2000; PARK, 2015).

A produção de nanocompósitos poliméricos é a chave para modificar e melhorar as propriedades do polímero e é importante para a geração de novos materiais com alto desempenho e multifuncionalidades. A incorporação de cargas nanométricas em uma matriz polimérica combina a leveza, flexibilidade e transparência de polímeros com as propriedades das nanocargas e é amplamente utilizada nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial e de embalagens (FIM, 2014).

Nanocompósitos poliméricos baseados em grafeno representam um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores, pois melhoram consideravelmente a condutividade elétrica, estabilidade térmica, mecânica e as propriedades retardantes de chama quando comparados ao polímero puro. Todavia, para alcançar estas melhorias, a carga precisa ser dispersa homogeneamente na matriz (POTTS, 2011; ZHU, 2010).

Nanocompósitos podem ser usados para aplicações de engenharia de tecidos, suporte para osteogênese, em sensores seletivos de gás/vapor e na

remoção de metais pesados e bactérias patogênicas da água. Há também relatos de estudos para uso de nanocompósitos/grafeno em liberação controlada de fármacos, baseando-se nas interações eletrostáticas deste material, que responde à liberação de estímulos pelo pH, temperatura ou radiação (MURAL, 2015; RANA, 2011).

O compósito ideal para ser empregado em engenharia de tecidos deve ser biocompatível e apresentar propriedades mecânicas apropriadas para desenvolvimento de suporte para células. Além disso, foi demonstrado que os nanocompósitos eletricamente condutores podem induzir e melhorar diretamente o crescimento de células eletro-responsivas (SAYYAR, 2016).

Do ponto de vista mecânico, grafeno e seus derivados, tais como OG e OGR são previstos como nanopartículas ideais para compósitos poliméricos. O nosso grupo de pesquisa vêm estudando a influência da adição das cargas de OG e OGR em matrizes poliméricas de polietileno e polipropileno resultando em materiais condutivos, além de apresentarem propriedades mecânicas e térmicas melhoradas (FIM, 2013; HERRERA-RAMÍREZ, 2015; PAVOSKI, 2015).

Na continuidade deste trabalho, pretende-se avaliar a influência da adição de OG e OGR nas propriedades de uma matriz polimérica biodegradável, a quitosana.

### **3.2. Quitosana**

Com o aumento no interesse dado aos polímeros naturais, à preservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável, os estudos baseados na utilização da Quitosana (QT) cresceram exponencialmente. A QT é um polissacarídeo composto das unidades monoméricas 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e é geralmente obtida pela desacetilação da quitina, um dos mais abundantes biopolímeros encontrados na Terra, a Figura 3.6 representa a forma estrutural da quitosana (PILAR, 2014; YANG, 2010; ZHANG, 2016).

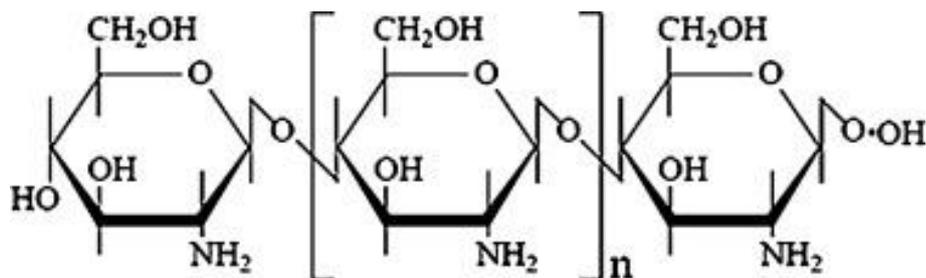


Figura 3.6. Representação da estrutura da quitosana, onde  $n$  é o grau de polimerização, adaptado de FANG, 2015.

A quitosana (QT) contém mais de 5000 unidades de glucosamina e é obtida comercialmente a partir da casca do camarão e do caranguejo. É um polímero natural biocompatível, biodegradável e atóxico, com aplicações em curativos epidérmicos, regeneração de nervos, ossos, cartilagens, resistência antimicrobiana e na adesão celular (AHMED, 2015; FANG, 2015; RANA, 2011).

Na quitosana, há predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade, tornando, assim, favorável o rearranjo das moléculas de água em torno desses sítios, caracterizando o material com alto grau de afinidade e retenção de água (ASSIS, 2003).

Por causa de sua boa biocompatibilidade é amplamente utilizada para fabricação de embalagens de alimentos, biossensores, tratamento de água e entrega de fármacos (JUSTIN 2014; YANG, 2010; ZUO, 2013).

Sua aplicação em revestimentos, filmes e misturas pode contribuir para a preservação de alimentos, porém ainda há necessidade de estudar a influência dos parâmetros de processamento sobre sua atividade antimicrobiana (VAN DEN BROEK, 2015).

Membranas finas e flexíveis de QT podem ser usadas como pele artificial e estão sendo testadas em tratamentos de queimaduras mostrando-se eficientes quando comparadas à gaze no tratamento de feridas. Curativos de quitosana contendo fármacos foram testados em seres humanos e apresentaram bons

resultados no controle de infecções, reduzindo o tempo de cicatrização de feridas. A estrutura da QT favorece o crescimento celular, a organização dos tecidos e o fornecimento de proteínas para a cicatrização (PILAR, 2014; SAYYAR, 2016).

Apesar da natureza biocompatível da matriz de quitosana e seu potencial para regeneração óssea, as propriedades mecânicas e a resposta biológica dessas matrizes são consideradas inadequadas para engenharia de tecido. Além disso, é difícil controlar a degradação e o intumescimento em matrizes de quitosana pura (DEPAN, 2013).

Os parâmetros que influenciam as propriedades de filmes de quitosana e os nanocompósitos derivados são: tamanho de partícula, massa molar da quitosana e grau de desacetilação, entre outros. Além disto, diferentes matrizes de quitosana são dissolvidas em diversas soluções ácidas, como em ácido acético e em ácido láctico. Este fato dificulta a comparação com os resultados obtidos por diferentes grupos de pesquisa e torna a interpretação dos resultados complicada (VAN DEN BROEK, 2015).

### **3.3. Grafeno/quitosana**

Grafeno oferece interessantes propriedades para a biomedicina, devido à sua versatilidade, biocompatibilidade, tamanho em nanoescala, grande área de superfície e sua capacidade de interagir com as células e tecidos biológicos. OG é um material bidimensional de força excepcional, excelentes propriedades ópticas, físicas, mecânicas e eletrônicas, além da facilidade de funcionalização e alta atividade antibacteriana (NANDA, 2015).

Materiais poliméricos tradicionais são geralmente utilizados para fabricar *scaffolds*, mas não apresentam propriedades elétricas apropriadas para auxiliar o crescimento de células eletro-responsivas, tais como os nervos e músculos. A introdução de uma nanocarga eletricamente condutora, como grafeno numa matriz polimérica, pode não só produzir *scaffolds* condutores, mas também deve melhorar a resistência à tração (BYUN, 2015; RANA, 2011; SAYYAR, 2015; ZHANG, 2016).

A combinação de grafeno com polissacarídeos (tais como amido, celulose e quitosana) resulta em nanocompósitos com propriedades mecânicas melhoradas. Estes materiais podem ser usados em várias aplicações e, principalmente, têm menor impacto ambiental comparado ao uso de nanocompósitos com matrizes derivadas do petróleo (TERZOPOULOU, 2015).

Os grupos funcionais do OG e OGR, já citados anteriormente, dão viabilidade para reações com grupos amina ou hidroxila formando ligações amida ou éster. Por conseguinte, a quitosana pode ser enxertada, através da formação de ligações amida entre os grupos reativos da quitosana e os grupos carboxílicos presentes em OG e OGR, representados na Figura 3.7. Além disso, os grupos funcionais ligados a superfícies do grafeno podem melhorar as interações interfaciais entre a matriz de uma maneira semelhante à que nos sistemas à base de nanotubos de carbono (HU, 2011; ZHANG, 2016).

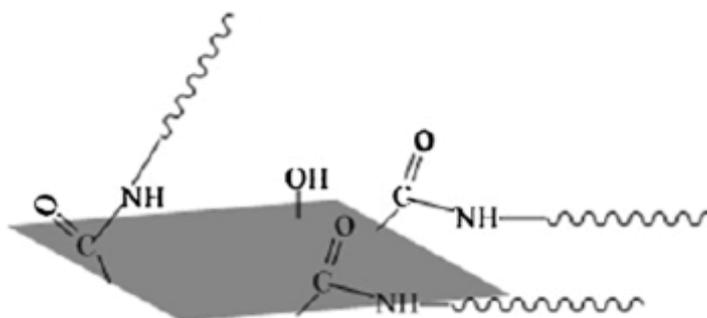


Figura 3.7. Representação estrutural do composto grafeno/quitosana, adaptada de HU, 2011.

A estrutura do OG contém um número de grupos funcionais oxigenados que fazem GO hidrófilo e facilmente dispersável em água e em alguns solventes orgânicos. Por outro lado, a quitosana, com unidades de  $\text{NH}_2$ , pode ser protonada em meio ácido, o que promove a interação entre a matriz polimérica e as folhas de OG, podendo melhorar as propriedades mecânicas e elétricas (POKHREL, 2015).

Além da melhora nas propriedades elétricas, a utilização de nanopartículas de grafeno em nanocompósitos também melhora o comportamento de liberação de

fármacos, mantendo a natureza biodegradável do polímero quando comparado com o seu polímero de partida (JUSTIN, 2015).

Estudos realizados por MAZAHERI demonstraram que nanocompósitos OG/QT, aumentaram a resistência à tração da quitosana, no mesmo experimento, a presença de grafeno mostrou notável inibição do crescimento bacteriano contra as bactérias *S. aureus*. JIANG relatou que filmes de OG/QT demonstraram atividade antibacteriana elevada para *E. coli*, não restando quase nenhuma célula viva após 40 minutos de exposição do material na concentração de 200 µg/mL (JIANG, 2016; MAZAHERI, 2014).

Os nanocompósitos de quitosana com OG ou OGR inibem completamente o crescimento de *P. aeruginosa*, reforçando assim o caráter antimicrobiano da QT. A resistência à tração de nanocompósito com 6% em peso de OGR foi 134% maior do que a medida em quitosana pura, ao mesmo tempo em que exibiu elevada condutividade elétrica (1,28 S/m) (HAN, 2011; TERZOPOULOU, 2015; WANG, 2010).

O grupo de RAMÍREZ mostrou que durante o processo de obtenção dos nanocompósitos, a faixa de temperatura entre 55 e 60°C permitiu a completa cobertura de quitosana nas folhas de grafeno, este efeito pode ser atribuído à influência de grupos hidroxila e amina da quitosana, que podem interagir formando ligações de hidrogênio com hidroxila, carboxila e carbonila nas folhas de óxido de grafeno (BUSTOS-RAMÍREZ, 2013).

Portando, os grupos funcionais do OG e OGR adquiridos pelo processo de oxidação modificam a interação do grafeno com a matriz de quitosana, melhorando a dispersão. Nos capítulos seguintes desta dissertação estão descritos os métodos para obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido visando o estudo das melhores condições experimentais: tempo de reação de oxidação (12, 24 e 48 horas), temperatura de redução (600°C e 1000°C).

Este trabalho também estuda a influência da adição do OG e OGR nas propriedades de uma matriz biodegradável, a quitosana, acompanhando o comportamento de perda de massa desses sistemas em solução tampão fosfato salino (PBS) por até 70 dias e avalia as propriedades térmicas e elétricas comparando a matriz pura de quitosana com os nanocompósitos preparados.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados e suas características estão relacionados no Quadro 4.1. O grafite de partida foi o Grafine 99200 (menor tamanho de grão: 75  $\mu\text{m}$ ), doado pela empresa Nacional de Grafite Ltda.

Os óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos foram preparados utilizando o método de Staudenmaier adaptado (HERRERA-ALONSO, 2007).

As reduções térmicas dos óxidos obtidos foram feitas em ampola de Quartzo.

A quitosana utilizada foi a de média massa molecular (500.000 g/mol) e grau de desacetilação de 75-85% da marca Aldrich.

Quadro 4.1. Reagentes utilizados e suas características.

Reagente	Marca	Pureza
Ácido Acético	Neon	99%
Ácido Clorídrico	Merck	37%
Ácido Nítrico	Química Moderna	65%
Ácido Sulfúrico	Química Moderna	97%
Clorato de Potássio	Vetec	PA
Tampão fosfato-salino (PBS)	Sigma Aldrich	Solução 10x mais concentrada

Tanto a preparação dos óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos quanto a confecção dos nanocompósitos foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas - LOR/FAQUI/PUCRS.

A seguir estão descritos os procedimentos experimentais para a obtenção e caracterização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite Grafine 99200.

#### **4.1. Obtenção dos óxidos de grafeno**

Na oxidação do grafite pelo método de Staudenmaier (HERRERA-ALONSO, 2007) faz-se uma mistura ácida de 160 mL de  $H_2SO_4$  e 90 mL de  $HNO_3$  em um reator com haste mecânica de vidro. O reator é colocado em banho de gelo por 1 hora para arrefecer o sistema. Após este período são adicionados 10 g de grafite Grafine na mistura ácida sob agitação constante. Posteriormente é adicionado 110 g de  $KClO_3$  lentamente ao longo de 4 horas, controlando a temperatura para que não ultrapasse  $10^\circ C$ . A adição de pequenas quantias de  $KClO_3$  minimiza o risco de explosão que o gás  $ClO_2$  resultante pode causar. Esta reação prosseguiu-se por diferentes tempos de 12, 24 e 48 horas.

Para finalizar a reação, é adicionado uma solução aquosa de HCl (10% em volume) para remover o excesso de sais por meio de centrifugação (5000 RPM, 15 minutos), descartando o sobrenadante.

Para obter o óxido de grafeno (OG), o precipitado é suspenso em água destilada e levado para banho ultrassônico por 4 horas, após esse tempo, a suspensão é transferida para uma membrana osmótica e esta é mergulhada num béquer com água. A água do béquer é trocada e o pH verificado a cada 1 hora até que o pH 6 fosse alcançado. A suspensão marrom resultante é apresentada na Figura 4.1.



Figura 4.1. Imagem digital da suspensão de OG após a correção do pH.

#### 4.2. Redução térmica dos óxidos de grafeno

A suspensão de óxido de grafeno é seca em estufa a 150°C por 3 horas. O filme de OG resultante é colocado em ampola de quartzo e levado a forno de aquecimento. A redução térmica dos OG é realizada nas temperaturas de 600°C e 1000°C durante 10 segundos. Na Figura 4.2 pode-se observar uma imagem digital antes da redução (a) e após a redução (b).



Figura 4.2. Imagem digital antes da redução (a) e após a redução (b).

A fim de identificar as diferentes amostras, foi desenvolvido um sistema de nomenclaturas, que segue a ordem: grafite utilizado, tempo de oxidação e temperatura de redução. Por exemplo, FN12h significa que o grafite Grafine foi oxidado durante 12 horas, enquanto que FN12h6 significa que o óxido foi reduzido na temperatura de 600°C. O Quadro 4.2 reúne as siglas utilizadas no decorrer deste capítulo.

Quadro 4.2. Siglas utilizadas para denominar os OG e os OGR obtidos.

<b>Tempo de oxidação</b>	<b>Temperatura de redução</b>	<b>Sigla</b>
12 horas	---	<b>FN12h</b>
12 horas	600°C	<b>FN12h6</b>
12 horas	1000°C	<b>FN12h10</b>
24 horas	---	<b>FN24h</b>
24 horas	600°C	<b>FN24h6</b>
24 horas	1000°C	<b>FN24h10</b>
48 horas	---	<b>FN48h</b>
48 horas	600°C	<b>FN48h6</b>
48 horas	1000°C	<b>FN48h10</b>

### **4.3. Caracterizações dos óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos**

As análises a seguir foram realizadas em equipamentos disponíveis na UFRGS são eles: Central Analítica; Instituto de Física; Centro de Microscopia Eletrônica; Laboratório Multiusuário de Análise Térmica e Centro de Nanociência e Nanotecnologia.

#### 4.3.1. Difração de Raio-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku (DMAX 2200) equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário. O goniômetro usado foi Siemens D500 e o detector foi o cintilador (NaI e TI). As amostras foram analisadas na forma de pó à temperatura ambiente, o intervalo angular foi de 3.0° até 60.0° com incremento de 0.05.

A distância interlamelar ( $d_{002}$ ) estimada entre as lâminas de grafeno foi calculada utilizando a Lei de Bragg (ALADEKOMO, 1990), descrita pela Equação 4.1 a seguir:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [4.1]$$

onde  $d$  é a distância interlamelar,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do plano referente ao pico.

A dimensão do cristal ( $C$ ) foi calculada pela lei de Scherrer (ALADEKOMO, 1990) descrita pela Equação 4.2 a seguir:

$$C = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad [4.2]$$

onde  $C$  é o tamanho do cristal,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm),  $\beta$  é a largura na meia altura em radianos e  $\theta$  é o ângulo de Bragg no plano referente ao pico.

Para o cálculo da largura na meia altura, foi utilizado a Equação 4.3.

$$\beta = \frac{\beta' \times 2 \times \pi}{360} \quad [4.3]$$

onde  $\beta$  é a largura na meia altura em radianos e  $\beta'$  é a largura na meia altura em grau ( $^{\circ}$ ). Os resultados foram retirados dos gráficos de DRX pelo *software* Origin 8.5.

#### 4.3.2. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

As análises de Raman foram realizadas na temperatura ambiente em um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo CCD (charged coupled device) refrigerado a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser HeNe (632,8 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20 s.

#### 4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras (de 5 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a  $800^{\circ}\text{C}$  usando atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .

#### 4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para todos os grafenos (oxidados e reduzidos) foram obtidas usando um microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV. As amostras foram suspensas em acetona e posteriormente colocadas em um banho de ultrassom por 1 hora. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

A análise a seguir foi feita no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, localizado na PUCRS:

#### 4.3.5. Análise Elementar (CHN)

A determinação de carbono, hidrogênio e oxigênio (por diferença) foi feita em analisador elementar de marca e modelo LECO Truspec CHN equipado com detectores de infravermelho e de condutividade térmica. Para a análise, as amostras foram queimadas numa atmosfera de oxigênio (pureza 99,99%) a uma temperatura de 950°C.

Para a calibração do equipamento utilizou-se material de referência certificado (LECO EDTA Calibration Sample - Part Number 502-092), com teores de Carbono de  $41,02 \pm 0,13\%$  e Hidrogênio  $5,56 \pm 0,03 \%$ . Pesou-se aproximadamente 100 mg de padrão em uma em folha de estanho e obteve-se uma média para a calibração através de 5 medidas ( $n = 5$ ). Após os procedimentos de calibração do equipamento, realizou-se a análise das amostras.

Pesou-se em folha de estanho, cerca de 100 mg de amostra, com exceção de algumas amostras, as quais foram possíveis utilizar somente 25 mg.

As análises a seguir foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS:

#### 4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A avaliação morfológica das amostras foi obtida com um microscópio Inspect F50, da marca FEI, operando a 20 kV. As amostras foram preparadas pela deposição do material em pó em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro.

#### 4.3.7. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM)

A obtenção da imagem da superfície das amostras foi feita utilizando um microscópio modelo Dimension Icon PT, da marca Bruker. As amostras foram suspensas em água destilada para os OG e em álcool 70° para os OGR e

sonificados por 4 horas. Três gotas das suspensões resultantes foram depositadas em substrato de Si ultralimpo e secas em estufa a 100°C por 10 minutos.

Os tamanhos (em nm) de empilhamentos estimados das lâminas de grafeno foram obtidos pelo programa NanoScope, para maior confiabilidade nas medidas foram efetuadas 20 medições (n=20) em cada imagem apresentada, obtendo-se o valor médio acompanhado da variação.

A análise a seguir foi realizada na Faculdade de Engenharia da UNESP, campus de Ilha Solteira:

#### 4.3.8. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi determinada pelo método 4 pontas, a distância entre as pontas é de 1 mm e as amostras tiveram um formato de pastilha com diâmetro de aproximadamente 3,4 mm e 1 mm de espessura, num dispositivo de sonda colinear de quatro pontos. Os equipamentos utilizados para medições elétricas foram o Keithley Instruments, modelo 236 (usado como fonte de corrente) e um multímetro HP 34401 (usado como medidor de tensão).

As pastilhas foram confeccionadas em uma prensa Perkin-Elmer Instruments, com pressão de  $10 \times 10^4$  N por 5 minutos em temperatura ambiente.

### 4.4. Preparação dos nanocompósitos de quitosana

Na preparação de todos os filmes descritos a seguir, utilizou-se 0,4 g de quitosana (QT) de médio peso molecular em torno de 500.000 g/mol e grau de desacetilação de 75-85% da marca Aldrich.

#### 4.4.1. Confeção do filme de quitosana pura

0,4 g de quitosana de Média Massa Molecular foi adicionada em 20 mL de uma solução 1% (v/v) de ácido acético. Para que ocorresse a total dissolução da

quitosana em ácido acético, foi necessária a utilização de 3 ciclos com 12 min no ultrassom de ponteira à temperatura ambiente, intercalado com mais 20 min de agitação magnética. A amostra resultante foi vertida sob placa de poliestireno com 8 cm de diâmetro.

Após, o filme de quitosana foi seco em estufa durante 12 horas, na temperatura de 50°C. Depois de seco, o filme foi lavado com uma solução 1% (m/v) de hidróxido de sódio para neutralizar o ácido remanescente na superfície. Em seguida, a superfície do filme foi lavada com água destilada e seca novamente em estufa durante 24 horas.

#### 4.4.2. Confecção dos filmes com adição de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

A seguir, o procedimento geral para a confecção dos filmes de grafeno/quitosana, em que são utilizadas variações do percentual da carga de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (0,5%, 3% e 5%). A Figura 4.3 ilustra os diferentes filmes preparados neste trabalho.

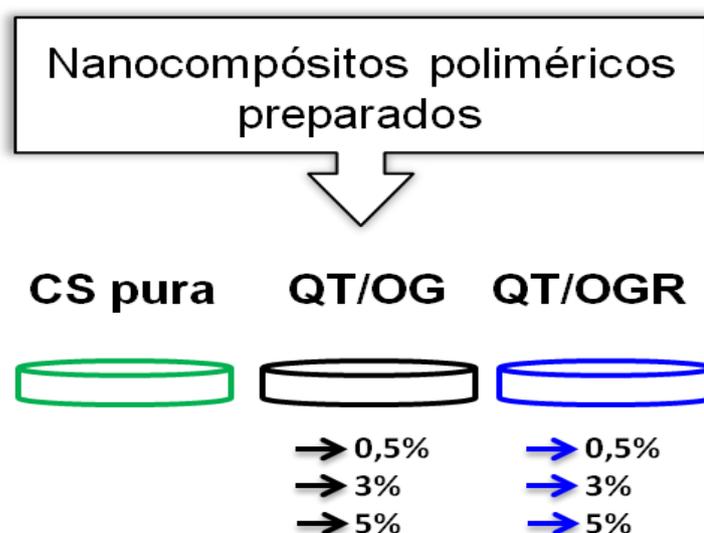


Figura 4.3. Esquema de preparação dos filmes de QT pura e com adição das cargas em diferentes percentuais.

Inicialmente, a massa necessária de grafeno (OG ou OGR) foi adicionada em 20 mL de uma solução 1% (v/v) de ácido acético e a dispersão resultante foi sonicada durante 9 min com ultrassom de ponteira. Após a suspensão foi colocada em agitação magnética para adicionar a quantidade fixa de 0,4 g de quitosana seca. Para que ocorresse a total dissolução da quitosana em ácido acético, foi utilizado o mesmo número de ciclos proposto no item 4.4.1.

Após, a mistura resultante foi vertida sob placa de poliestireno com 8 cm de diâmetro e seca em estufa durante 12 horas, na temperatura de 50°C. Após, os filmes contendo diferentes percentuais de carga com OG e OGR, tiveram o mesmo tratamento que o filme de QT puro, relatado no item 4.4.1.

No Quadro 4.3 estão descritas as massas de OG e OGR utilizadas bem como a denominação atribuída para cada filme.

Quadro 4.3. Massas das amostras utilizadas e os nomes atribuídos aos filmes confeccionados.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>% carga</b>	<b>Denominação</b>
OG	0,002	0,5	<b>QT/OG 0,5</b>
	0,012	3,0	<b>QT/OG 3</b>
	0,02	5,0	<b>QT/OG 5</b>
OGR	0,002	0,5	<b>QT/OGR 0,5</b>
	0,012	3,0	<b>QT/OGR 3</b>
	0,02	5,0	<b>QT/OGR 5</b>

## 4.5. Caracterizações dos nanocompósitos

### 4.5.1. Ensaio de degradação hidrolítica

O ensaio de degradação *in vitro* dos sistemas poliméricos foi realizado com base na norma ASTM F1635 (ASTM, 2011). Este ensaio destina-se a avaliar a perda

de massa, as alterações sofridas no material, alterações nas propriedades estruturais de materiais poliméricos utilizados em implantes cirúrgicos que sofrem hidrólise.

De cada filme foram retiradas quatro réplicas circulares cortadas em círculos de 5 mm de diâmetro e pesadas (**P0**). Após, as amostras foram colocadas em tubos Falcon contendo 5 mL de solução tampão fosfato salino (PBS).

Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora com agitação de 60 rpm e termostato mantendo a temperatura à 37°C. Após cada intervalo de tempo (7, 14, 21, 28 e 70 dias) as amostras foram retiradas da incubadora e lavadas com água destilada para remoção dos resíduos de PBS.

O equipamento utilizado para realizar o ensaio de degradação foi uma incubadora Shaker, MINITRON, modelo AG CH-4130, com controle da temperatura e níveis de agitação.

Após o ensaio, as amostras são secas por 12 horas a 50°C e ficam 4 horas sob vácuo, e então, pesadas novamente (**Pt**). Para as medidas de massa utilizou-se uma balança analítica de 5 casas decimais.

Para o cálculo de perda de massa, foi utilizada a Equação 4.4.

$$\% \text{ perda de massa} = \left( \frac{(P0 - Pt)}{P0} \right) \times 100 \quad [4.4]$$

onde P0 é a massa inicial de cada amostra antes do ensaio de degradação e Pt é a massa após o ensaio.

Os experimentos foram realizados com n = 4 para cada leitura e os resultados obtidos foram analisados estatisticamente com ajuda do programa PRISM, foi realizada ANOVA de duas vias, seguido do teste de Bonferroni.

Valores de  $p < 0,05$  foram considerados estatisticamente significantes.

#### 4.5.2. Grau de Intumescimento (%GI)

O grau de intumescimento foi estimado seguindo o procedimento descrito por (LIU, 2005). De cada filme foram retiradas 2 réplicas circulares cortadas em círculos de 5 mm de diâmetro e pesadas (**P0**). Após, as amostras foram colocadas em tubos Falcon contendo 5 mL de solução tampão fosfato salino (PBS).

As amostras permaneceram em contato com o PBS nos intervalos de 1, 24 e 48 horas. Após esse período, os filmes foram cuidadosamente retirados, o excesso superficial de PBS removido com filtro de papel e as amostras pesadas (**Pt**).

O %GI foi expresso como o percentual de ganho de massa, comparado com a massa inicial, de acordo com a Equação 4.5.

$$\%GI = \left( \frac{(Pt - P0)}{P0} \right) \times 100 \quad [4.5]$$

onde P0 é a massa seca de cada amostra e Pt é a massa úmida.

Os experimentos foram realizados com  $n = 4$  para cada leitura e os resultados obtidos foram analisados estatisticamente com ajuda do programa PRISM, foi realizada ANOVA de duas vias, seguido do teste de Bonferroni.

Valores de  $p < 0,05$  foram considerados estatisticamente significantes.

#### 4.5.3. Análise do pH

As alterações no pH da solução de PBS (pH inicial= 7,38) foram monitoradas em função do tempo de incubação. Cada amostra teve o pH da solução de PBS medido 3 vezes e anotou-se o valor médio.

Para melhor avaliar os efeitos do tempo de incubação, cada grupo de amostras é acompanhado pelo branco, em que apenas a solução de PBS é posta em agitação/aquecimento. O pH destas também foi monitorado.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente com ajuda do programa PRISM, foi realizada ANOVA de duas vias, seguido do teste de Bonferroni.

Valores de  $p > 0,05$  foram considerados estatisticamente insignificantes.

A análise a seguir foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS:

#### 4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A avaliação morfológica das amostras foram obtidas com um microscópio Inspect F50, da marca FEI, operando a 10 kV. Foram obtidas imagens da superfície do filme e do corte transversal (a quebra do filme foi efetuada após imersão em nitrogênio líquido). As amostras foram colocadas em *stub* de alumínio e metalizadas com ouro.

A análise a seguir foi realizada na Faculdade de Engenharia, UNESP:

#### 4.5.5. Condutividade Elétrica

As medidas foram feitas pelo método duas pontas em um sistema de medida de correntes termo estimuladas (TSC) fabricado pela Toyoseiki, o eletrodo superior e inferior são banhados a ouro. A resistência do equipamento é blindada para evitar ruído nas medidas.

Usou-se uma fonte de tensão Keithley modelo 247 e um eletrômetro Keithley modelo 610 C. As amostras foram metalizadas nas duas faces com ouro.

A análise a seguir foi feita no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos  
–LAIF-PUCRS:

#### 4.5.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi utilizada Termobalança gravimétrica TA Instrument, Modelo TGA Q 50. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em fluxo de N<sub>2</sub>, no intervalo de 0°C a 600°C.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Obtenção dos óxidos de grafeno

Foram seguidas duas etapas para a produção de óxido de grafeno, a primeira intercalando o grafite com oxidantes fortes, formando o óxido de grafite, e a segunda, dispersando o material obtido por meio de ultrassom, formando óxido de grafeno.

Visando a obtenção do óxido de grafeno, foi avaliada a eficiência da introdução de grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite FINE em função do tempo de oxidação (12, 24 e 48 horas). As imagens de MEV-FEG do grafite FINE de partida podem ser observadas na Figura 5.1.

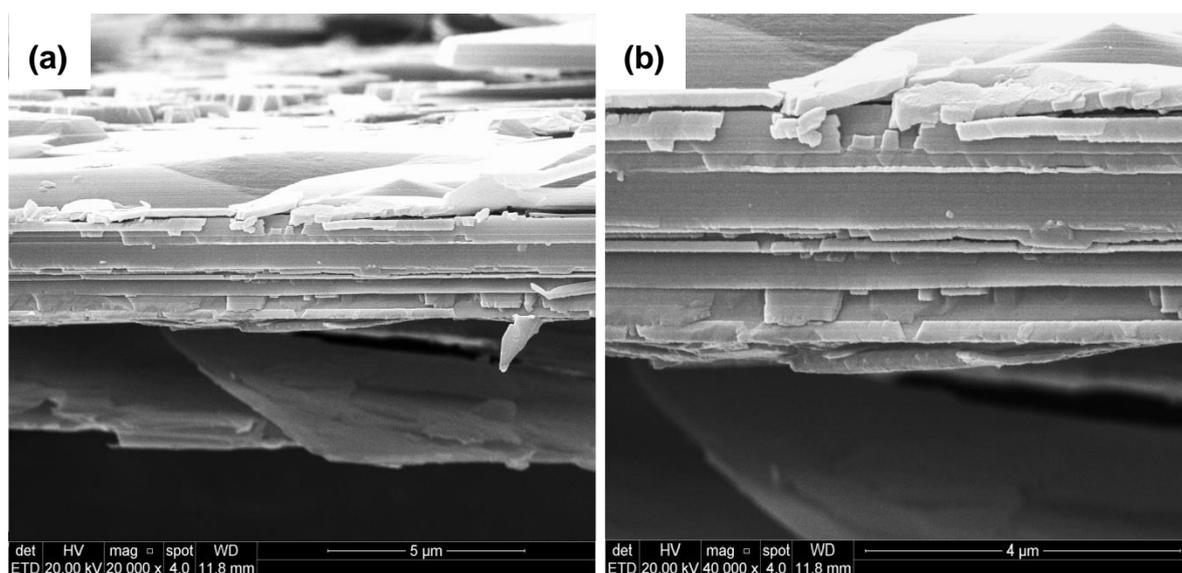


Figura 5.1. Imagens de MEV-FEG do grafite FINE de partida em diferentes escalas (a) 5 µm e (b) 4 µm.

A partir das imagens de MEV-FEG observa-se que os flocos de grafite FINE de partida são formados por um empilhamento compacto de lâminas de grafeno. Após a reação de oxidação é possível observar o aumento do espaçamento entre estas lâminas (Figura 5.2). As imagens do FN24h mostram diferença em relação ao grafite FINE de partida. As placas não são mais compactas, observa-se maior grau de esfoliação, com diminuição da espessura das bordas.

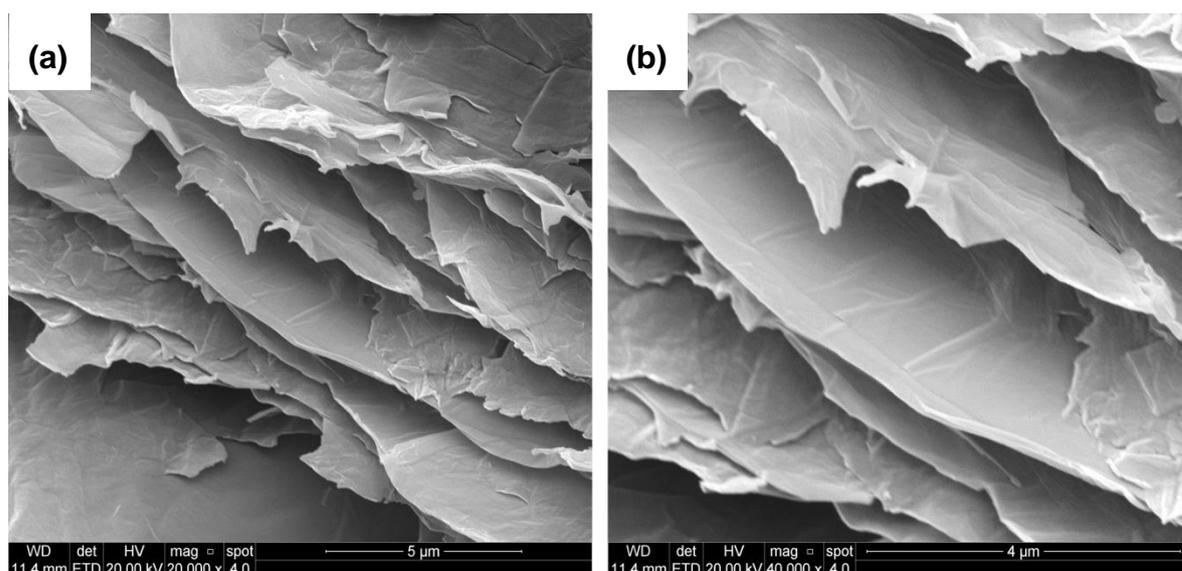


Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG do óxido de grafeno (FN24h) em diferentes escalas (a) 5  $\mu\text{m}$  e (b) 4  $\mu\text{m}$ .

Os outros óxidos com diferentes tempos de oxidação mantiveram o mesmo padrão, em que há o aumento no espaçamento interlamelar, o que é justificado pelo processo de oxidação o qual introduz grupos funcionais.

A presença de texturas irregulares pode ser visualizada em todas as imagens confirmando uma característica morfológica bastante típica para este material (YANG, 2013).

A morfologia da imagem de MET das amostras FN24h (Figura 5.3) mostra-se em placas, pois há tendência do óxido de grafeno formar filme quando seco.

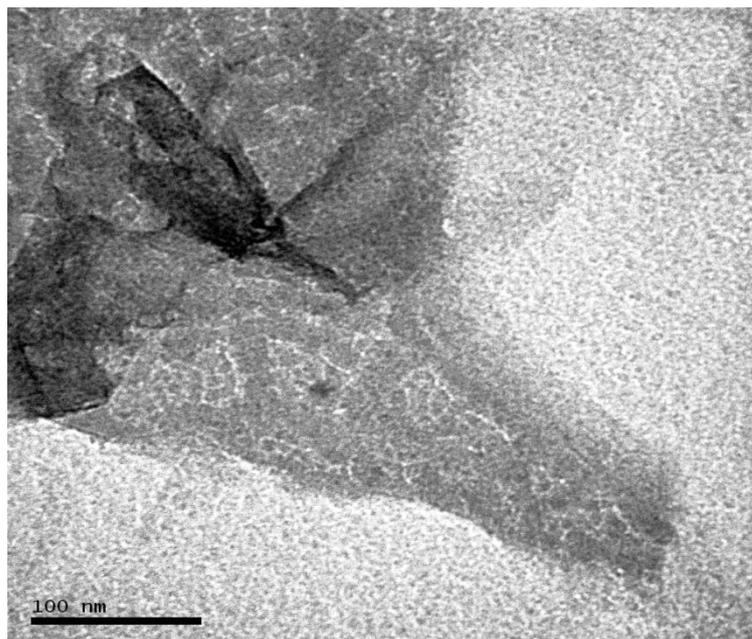


Figura 5.3. Imagens de MET do óxido de grafeno (FN24h) em 300 000 vezes.

O tamanho de um empilhamento de lâminas de óxido de grafeno pode ser medido pela análise de AFM. A partir da Figura 5.4 observa-se que a distância entre o substrato de Silício e a superfície da amostra, está em escala nanométrica.

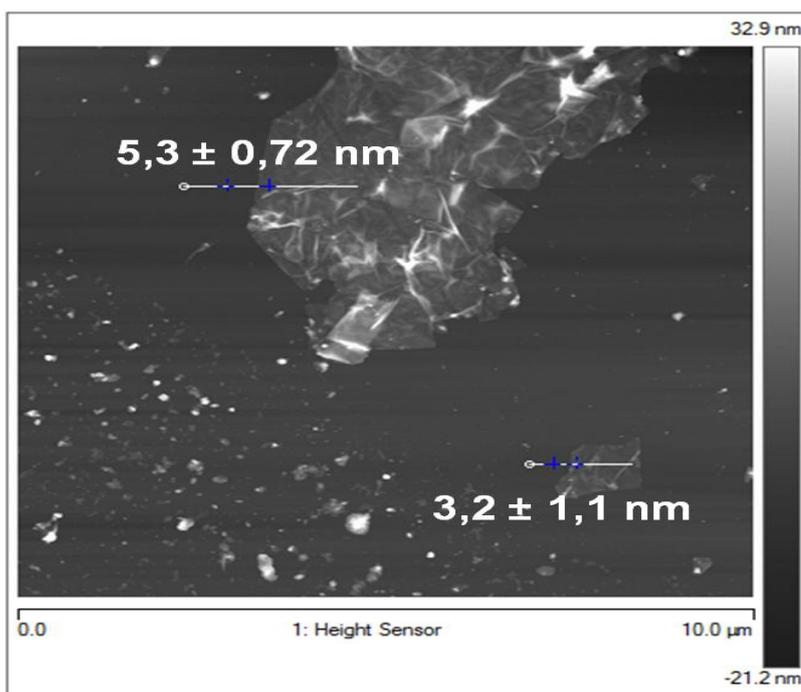


Figura 5.4. Imagem de AFM para amostra de FN24h.

Os resultados das medições apresentaram valores entre 6 e 2 nm de distância entre o substrato e a amostra de OG depositada. Além disso, com auxílio desses resultados, é possível verificar que existem agregados de lâminas de diferentes espessuras.

Teoricamente, a espessura de uma única lâmina de grafeno é 0,335 nm; contudo, no óxido de grafeno, os átomos de carbono da superfície estão ligados com novos grupos funcionais em ambos os lados, um fenômeno que conduz a um aumento da espessura (SUN, 2011).

Os difratogramas obtidos através da técnica de DRX para o grafite de partida e os óxidos de grafeno obtido estão representados na Figura 5.5.

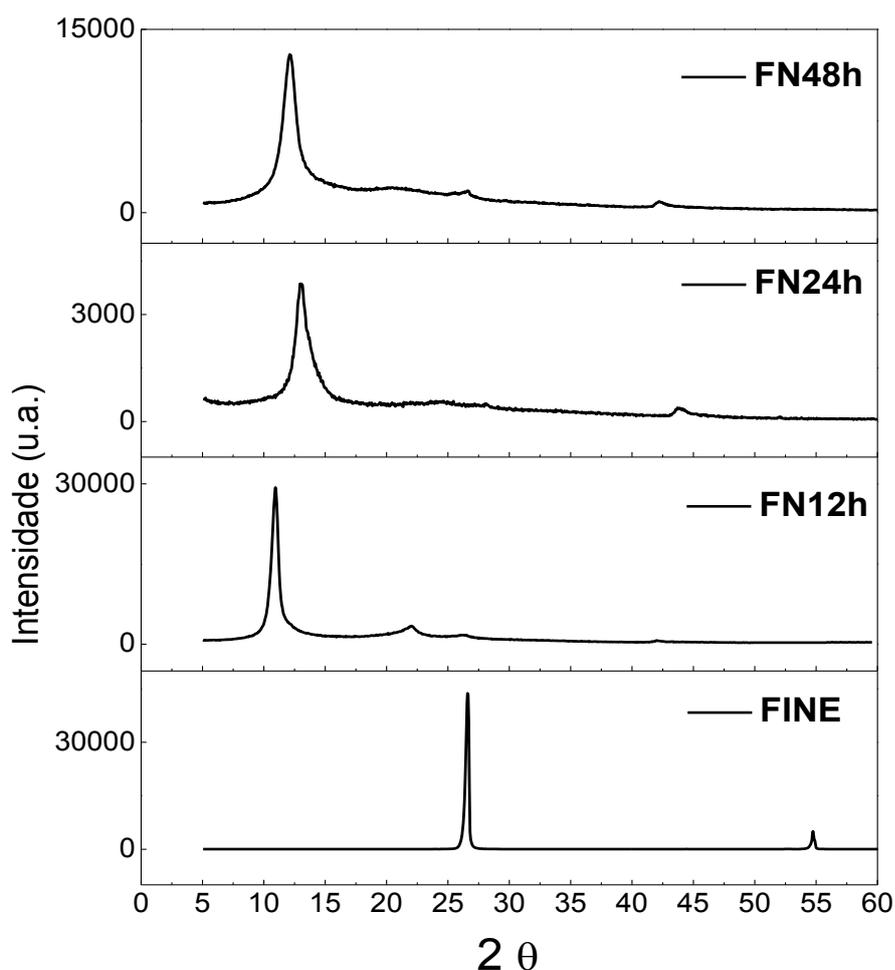


Figura 5.5. Difratogramas referentes às análises de DRX do grafite FINE de partida e dos óxidos de grafeno obtidos em diferentes tempos de oxidação.

O difratograma do grafite de partida FINE está de acordo com a literatura (LI, 2009), inicialmente é possível observar que o grafite FINE de partida possui 2 picos característicos ( $2\theta = 26^\circ$  e  $55^\circ$ ), e após o processo de oxidação o pico de  $26^\circ$  diminui e há o aparecimento de um novo pico em aproximadamente  $2\theta = 11^\circ$  (aumentando o espaçamento interlamelar na direção  $d_{002}$ ) e o pico de  $55^\circ$  desaparece, mostrando assim, que houve mudança na estrutura cristalina do grafite de partida, devido ao aumento na distância entre camadas, causado pela intercalação de grupos oxigenados.

A Tabela 5.1 reúne todas as informações que foram obtidas pelo tratamento dos dados através da Lei de Bragg e a Equação de Scherrer utilizando o programa Origin 8.5. O processo de oxidação resultou na diminuição do tamanho do cristal em todos os tempos avaliados. Os tempos de 24 e 48 horas de oxidação resultaram no menor tamanho de cristal.

Tabela 5.1. Resultados de ângulo  $2\theta$ , distância interlamelar ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafite ( $d$ ), a dimensão do cristal ( $C$ ) e o número de lâminas estimado por cristal nas amostras de FINE de partida e nos OG obtidos variando o tempo de oxidação.

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d</math> (nm)</b>	<b><math>C</math> (nm)</b>	<b>nº lâminas<sup>a</sup></b>
FINE	26	0,3	30	90
FN12h	10	0,8	13	16
FN24h	11	0,8	8	10
FN48h	12	0,7	8	11

<sup>(a)</sup>Cálculo feito através da divisão do tamanho do cristal pelo espaçamento entre lâminas.

Para todos os tempos avaliados obteve-se um aumento no espaçamento interlamelar ( $d$ ), a diminuição do tamanho de cristal ( $C$ ) e a diminuição do número de lâminas de grafenos por empilhamento, indicando a eficiência do processo de oxidação.

O valor de  $d$  para os óxidos de grafeno encontrados nesta dissertação estão de acordo com o estudo feito por POH, que avaliou diferentes rotas de oxidação do

grafite e obteve  $d=0,7$  nm para o óxido resultante da metodologia Staudenmaier. O aumento no espaçamento interlamelar ( $d$ ) para as amostras de OG comparado ao grafite de partida pode ser atribuído à intercalação de grupos funcionais entre as camadas de grafeno (FATHY, 2016; POH, 2012; ZHU, 2011).

A espectroscopia Raman é utilizada principalmente para compreender as propriedades estruturais do grafeno. As principais características de Raman das amostras de grafeno são chamadas banda **G** (a vibração no plano de átomos de carbono  $sp^2$ ), banda **D** (fornece informações sobre a estrutura eletrônica e geométrica) comumente atribuída aos defeitos e a banda **G'**, que é segunda ordem da banda D; ou seja, ocorrem dois eventos consecutivos de espalhamento (SAHOO, 2013; YANG, 2014).

Os gráficos resultantes da análise Raman do grafite de partida e dos óxidos de grafeno são mostrados na Figura 5.6.

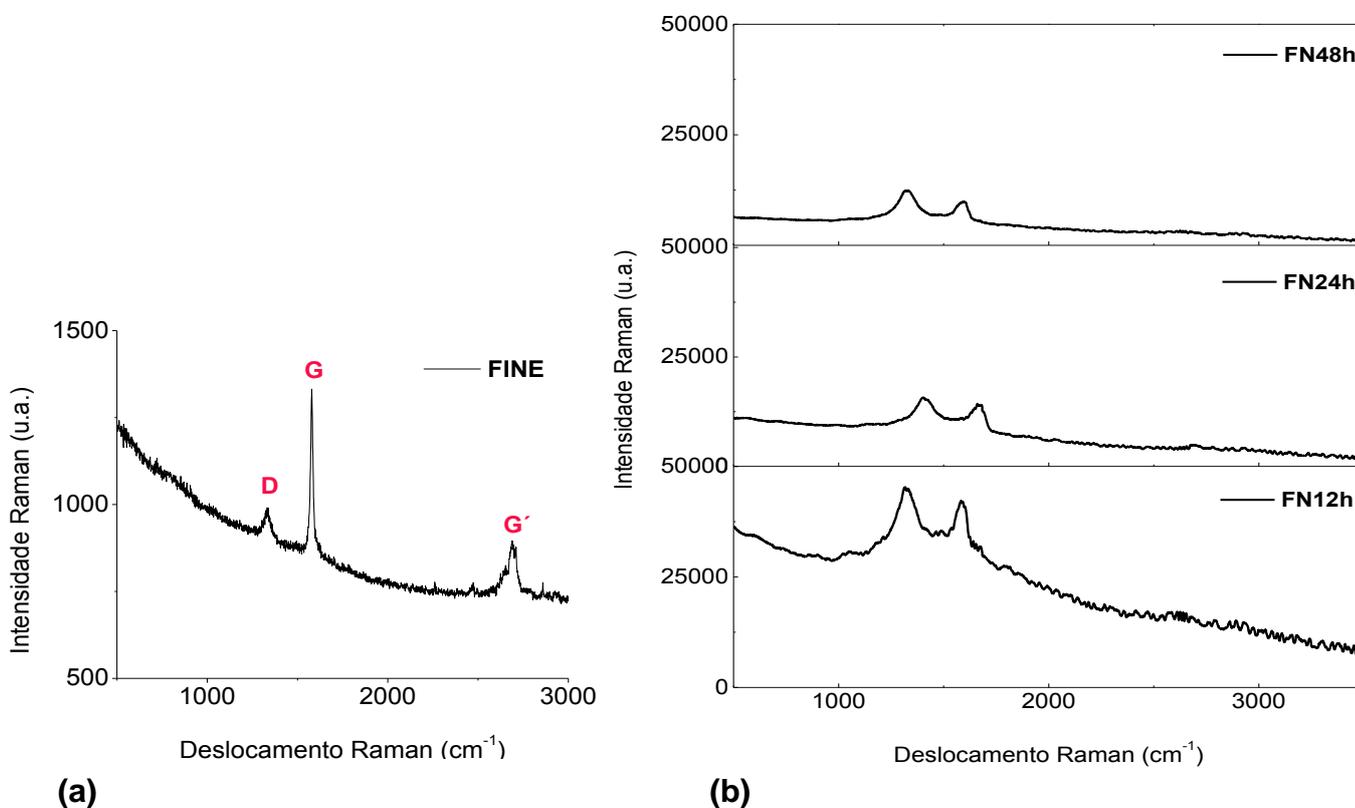


Figura 5.6. (a) Espectros Raman do grafite FINE de partida e (b) Espectros Raman das amostras de óxido de grafeno variando o tempo de reação.

Observa-se na Figura 5.6.(a) que no espectro do grafite FINE de partida aparecem os 3 picos característicos do deslocamento Raman para o grafite, a banda **D**  $\cong 1350\text{ cm}^{-1}$ , a banda **G**  $\cong 1580\text{ cm}^{-1}$  e a banda **G'**  $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda D no grafite de partida indica que este já apresenta defeitos antes dos processos de oxidação e redução térmica.

Nos espectros dos óxidos de grafeno obtidos em diferentes tempos de oxidação (FN12h, FN24h e FN48h) apresentados na Figura 5.6. (b), observa-se que a estrutura do grafite está modificada pela introdução dos grupos funcionais, onde se verifica o aumento da intensidade da banda **D**, esses defeitos surgem por causa do método de esfoliação utilizada. Este comportamento também foi observado por CHUA, o qual relacionou o aumento da banda **D** devido ao extenso tratamento de oxidação (CHUA, 2012).

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar o comportamento térmico das amostras de grafite FINE de partida e das amostras oxidadas. As curvas de TGA são apresentadas na Figura 5.7.

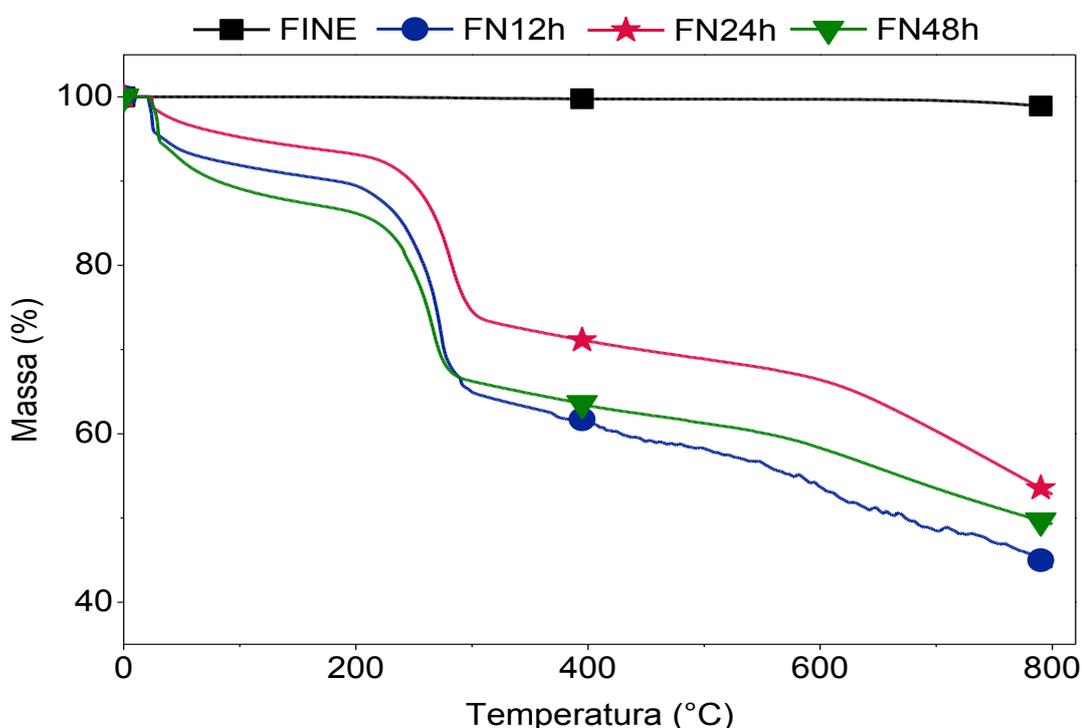


Figura 5.7. TGA das amostras de FINE de partida e das amostras de óxidos de grafeno variando o tempo de reação.

As informações relevantes obtidas a partir das curvas de TGA são: faixa de temperatura no início da perda de massa, faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação e o percentual de resíduos (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{\text{onset}}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{\text{máx}}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras de grafite FINE de partida e os óxidos de grafeno.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{\text{onset}}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{\text{máx}}</math> (°C)</b>	<b>% mássica</b>
FINE	271	662	99
FN12h	237	272	45
FN24h	240	282	53
FN48h	219	263	50

O grafite FINE é extremamente estável até 800°C, pois perde apenas 1% da massa, porém as amostras de óxido de grafeno, devido à decomposição de grupos funcionais inseridos durante o processo de oxidação, começam o processo de perda de massa em temperaturas mais baixas e perdem cerca de 50% da massa inicial. Não foi observada modificação significativa nas faixas de temperaturas  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{máx}}$  em função do tempo da reação de oxidação. Como esperado, um maior tempo de oxidação, 48 horas, resultou numa menor estabilidade térmica da amostra.

POKHREL, ao estudar o protocolo Hummers, também observou que a comparação dos termogramas de grafite e óxido de grafeno indica que o grafite é muito mais estável do que o óxido de grafeno, sugerindo a presença de defeitos estruturais nos OG causados por oxidação com um ácido forte (POKHREL, 2015).

Como relatado no capítulo de introdução, embora o aumento do número de grupos contendo oxigênio melhore dispersibilidade aquosa do OG, também aumenta os defeitos na estrutura, diminuindo a condutividade elétrica, porém, a partir da

Tabela 5.3 observa-se que o maior tempo de oxidação não determinou menor condutividade elétrica.

Tabela 5.3. Condutividade elétrica realiza pelo método de 4 pontas para as amostras de grafite FINE de partida e os OG variando tempo de oxidação.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
FINE	1250
FN12h	0,013
FN24h	1,100
FN48h	0,250

Os valores de CHN podem ser vistos na Tabela 5.4. Foram analisadas as amostras de FN de partida e os OG obtidos variando o tempo de oxidação. A porcentagem de oxigênio é corresponde à diferença em relação aos outros elementos.

Tabela 5.4. Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio e a razão C/O obtidos através da técnica de CHN para amostra do FINE de partida e dos OG obtidos variando o tempo de oxidação.

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>C/O</b>
FINE	98,3	--	1,7	57,8
FN12h	59,3	1,7	39,0	1,52
FN24h	70,3	1,0	28,7	2,45
FN48h	69,4	1,4	29,2	2,38

A composição dos principais elementos encontrados para o OG pode variar de acordo com o tipo de grafite de partida e o protocolo de oxidação empregado. Por exemplo, no estudo de PAVOSKI, foi oxidado o grafite FLAKE (<300  $\mu\text{m}$ ) pelo

protocolo Staudenmaier, no tempo de 24 horas de oxidação foi obtido OG com percentual de oxigênio de 33%. Já em outro estudo, feito por POH, foi oxidado o grafite (<50  $\mu\text{m}$ ) também seguindo o protocolo Staudenmaier, e a fração de oxigênio encontrada foi de 23%. CHUA fez um estudo comparativo entre as principais rotas de oxidação de um menor floco de grafite (<20  $\mu\text{m}$ ), encontrando percentuais de oxigênio de 44,9% para o protocolo Staudenmaier, 45,5% para Hofmann e 52,9% para Hummers (CHUA, 2012; PAVOSKI, 2015; POH, 2012).

Com base nesses estudos, os valores percentuais de oxigênio para o OG para o grafite de partida FINE (<75  $\mu\text{m}$ ), em todos os tempos de oxidação, indicam que a etapa de oxidação foi bem sucedida e indicam que o tipo de protocolo empregado e o grafite de partida influenciam no óxido de grafeno obtido.

## **5.2. Redução térmica dos óxidos de grafeno**

Através do processo de redução é possível restaurar a rede  $\pi$  e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno puro. A redução térmica do óxido de grafeno baseia-se no rápido aquecimento do material oxidado, originando moléculas de CO, CO<sub>2</sub> e água, aumentando a pressão interna, forçando a separação das folhas, produzindo lâminas de grafeno termicamente reduzidas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de grafeno reduzidas (OGR) obtidas variando o tempo de oxidação e reduzidas em 600°C são apresentadas na Figura 5.8.

A morfologia das imagens de MEV-FEG para os OGR demonstram folhas onduladas e amassadas, as quais podem ter sido resultantes do processo de redução térmica, sendo a morfologia típica destas amostras (LORYUENYONG, 2013).

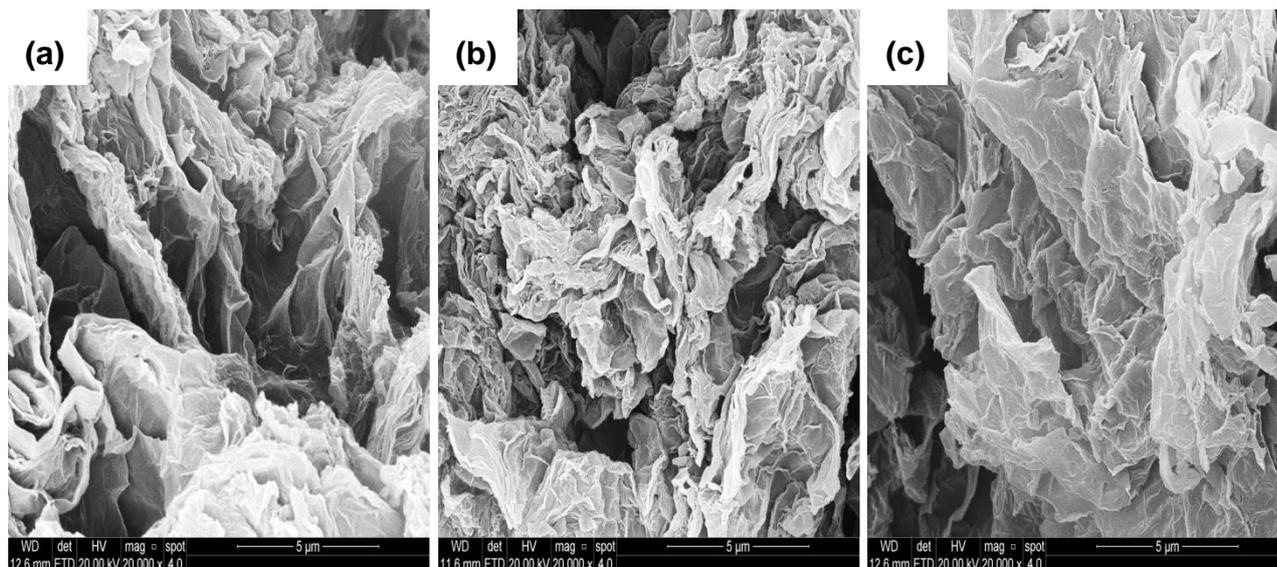


Figura 5.8. Imagens MEV-FEG das amostras de OGR na escala de aumento de 20 000 vezes. (a) FN12h6, (b) FN24h6 e (c) FN48h6.

Na Figura 5.9 estão apresentadas as imagens de MEV-FEG dos OGR obtidos variando o tempo de oxidação e reduzidos na temperatura de 1000°C.

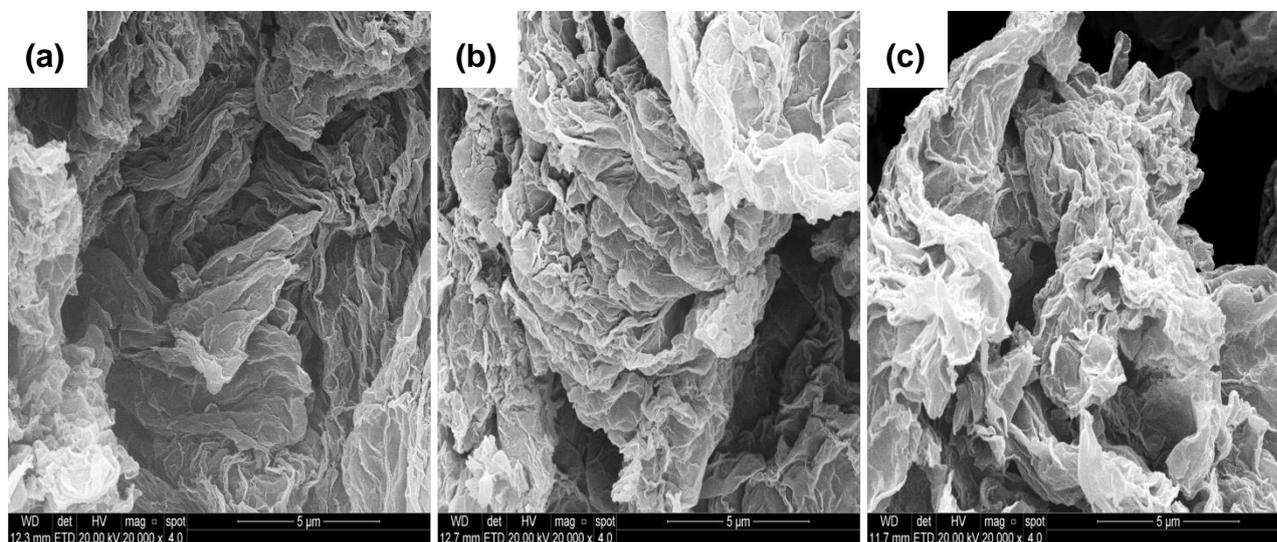


Figura 5.9. Imagens de MEV-FEG das amostras de OGR na escala de aumento de 20 000 vezes. (a) FN12h10, (b) FN24h10 e (c) FN48h10.

Comparando as Figuras 5.8 e 5.9, não é observada diferença morfológica entre as amostras obtidas nas diferentes temperaturas de redução.

Alterações morfológicas significativas são observadas quando comparadas as imagens das amostras oxidadas (Figura 5.2) com as imagens das amostras reduzidas (Figuras 5.8 e 5.9). Esta diferença de morfologia comprova que a redução térmica modifica e colapsa as lâminas de grafite.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5.10) demonstram um desordenamento das lâminas de OGR, semelhante a papel amassado, porém nota-se que o nível de esfoliação por redução térmica foi elevado, uma vez que as folhas observadas são translúcidas, indicando a existência de poucas camadas, este comportamento também foi observado por FATHY e MO (FATHY, 2016; MO, 2015).

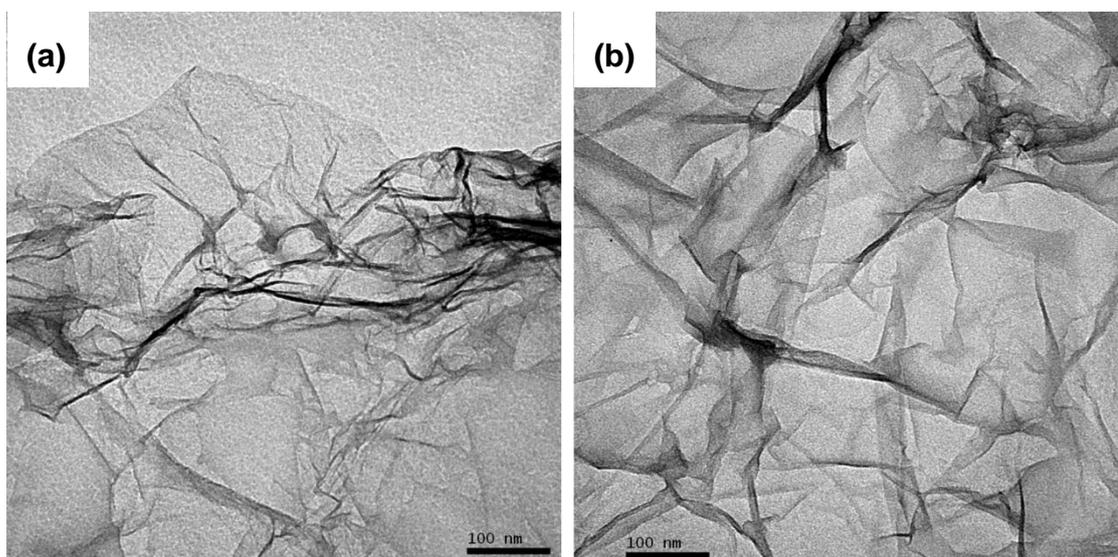


Figura 5.10. Imagens de MET das amostras de OGR na escala de aumento de 200 000 vezes: (a) FN24h6 e (b) FN24h10.

A imagem de MET da amostra FN24h10 com maior resolução (Figura 5.11) exhibe empilhamentos com um pequeno número de lâminas, indicando que há efetiva esfoliação do óxido de grafeno após o processo de redução térmica.

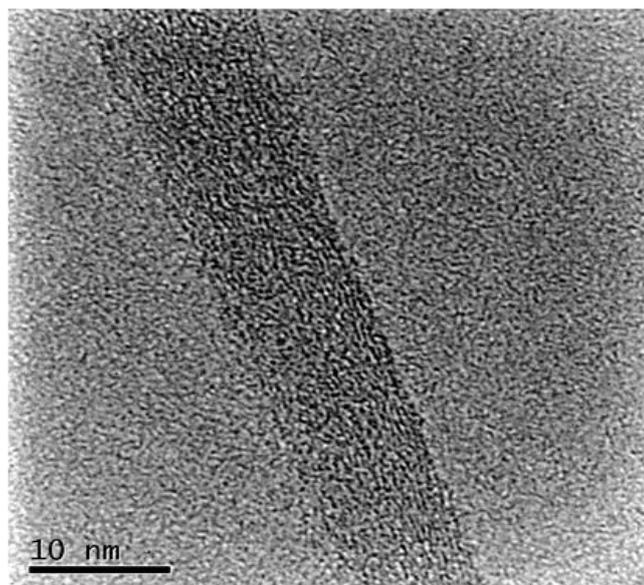


Figura 5.11. Imagens de MET da amostra de FN24h10 na escala de aumento de 500 000 vezes.

O tamanho de empilhamento de lâminas de óxido de grafeno reduzido foi medido pela análise de AFM (Figura 5.12). Observa-se que a distância entre o substrato de Silício e a superfície da amostra de OGR encontrar-se em média de  $1,7 \pm 0,61$  nm, comparando com os resultados de AFM para o OG (Figura 5.4), houve notável diminuição do tamanho do empilhamento após a etapa de redução.

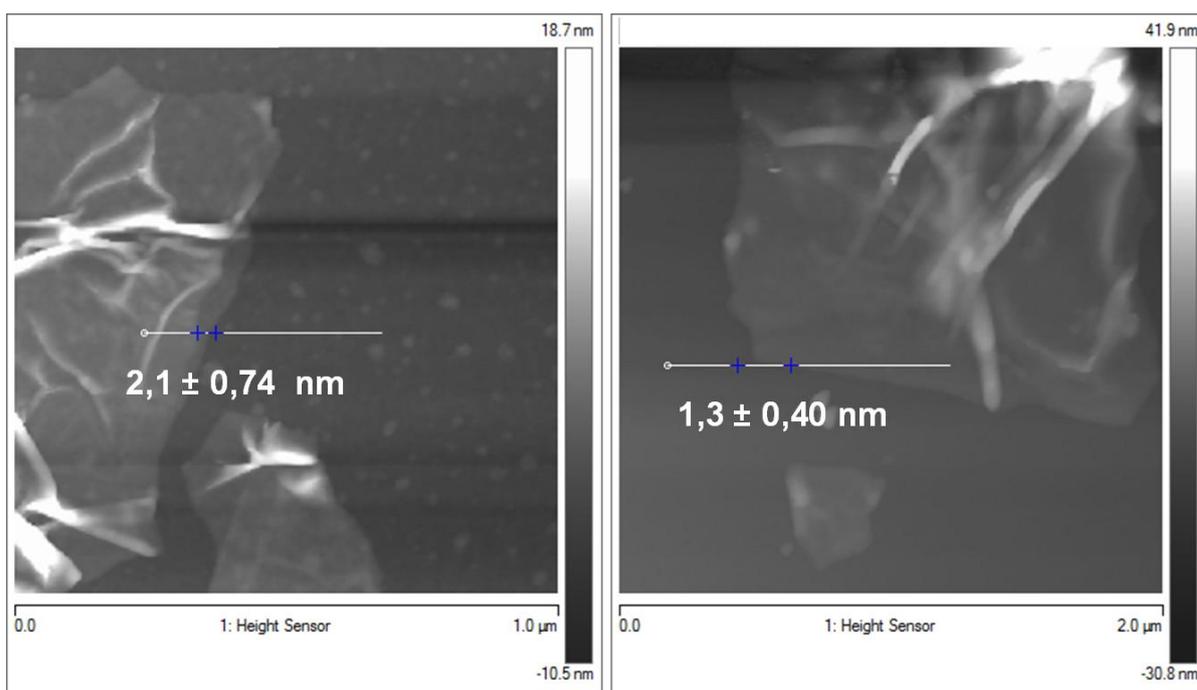


Figura 5.12. Imagens de AFM da amostra de FN24h10.

Para maior confiabilidade das medições, foi empregado o mesmo método de medição empregado no item 5.1.

Analisando os difratogramas das diferentes amostras de OGR, Figura 5.13, é possível visualizar que o pico característico dos OG situados entre  $2\theta = 11^\circ$  diminuiu e um novo pico foi observado em torno de  $2\theta = 24^\circ$ , próximo à região em que aparece no grafite FINE de partida ( $26^\circ$ ).

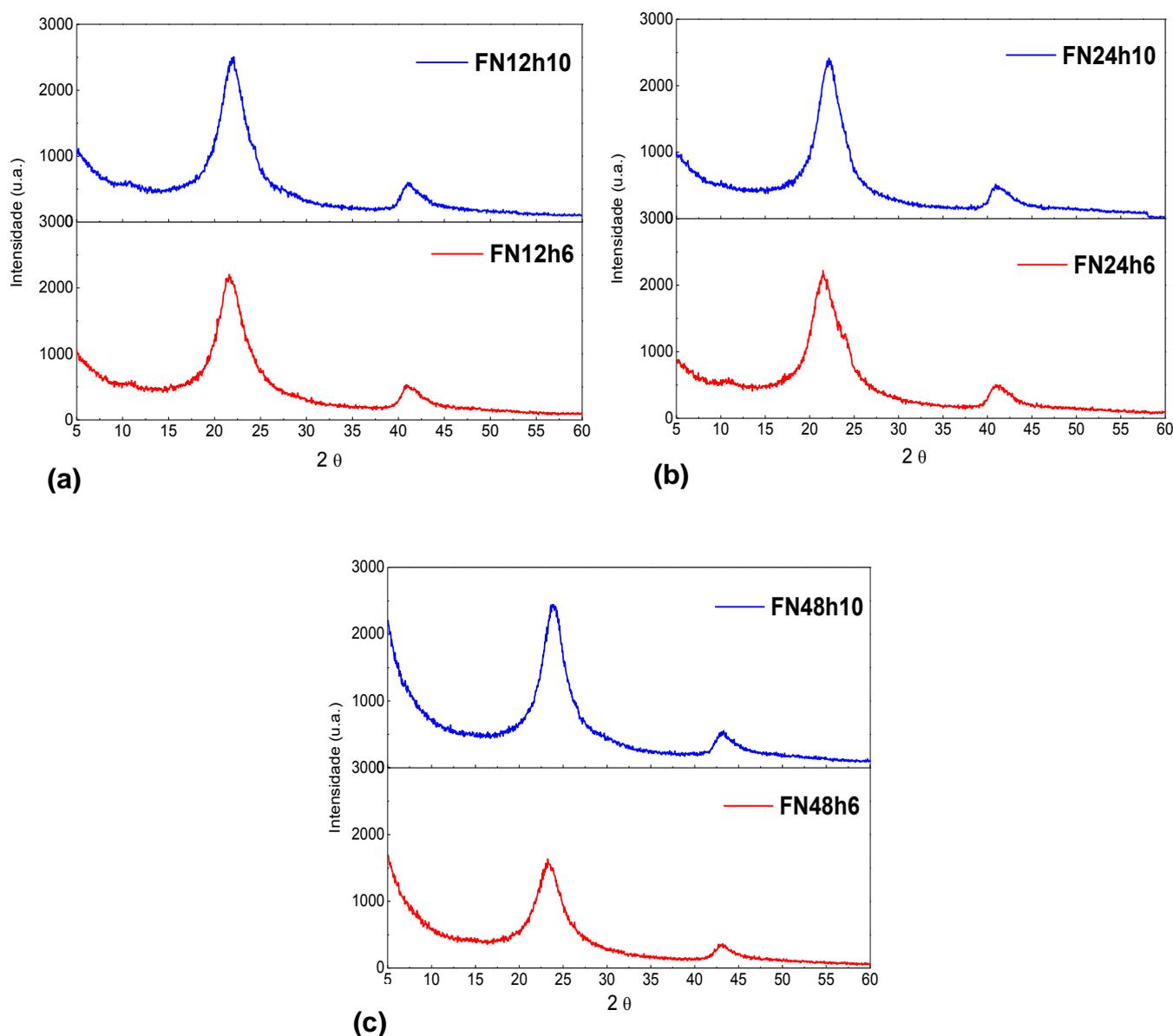


Figura 5.13. Difratogramas referentes às análises de DRX dos OGR. (a) FN12h6 e FN12h10, (b) FN24h6 e FN24h10 e (c) FN48h6 e FN48h10.

Este resultado demonstra que foi possível restaurar a estrutura gráfica por meio da redução térmica. Outra característica importante foi o alargamento deste pico em todas as amostras reduzidas, o que sugere uma diminuição do tamanho de cristal.

Os resultados de distância interlamelar ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafeno (**d**) e a dimensão do cristal (**C**), bem como o número aproximado de lâminas, calculado utilizando a Lei de Bragg e a Equação de Scherrer, estão representados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultados de ângulo  $2\theta$ , distância interlamelar ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafite (d), a dimensão do cristal (C) e o número de lâminas estimado por cristal.

<b>Amostra</b>	<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>d (nm)</b>	<b>C (nm)</b>	<b>nº lâminas<sup>(a)</sup></b>
FINE	26,57	0,3351	30,35	90
FN12h6	23,74	0,3743	2,980	8
FN12h10	23,96	0,3710	2,922	7
FN24h6	23,76	0,3740	2,629	7
FN24h10	24,20	0,3673	3,150	8
FN48h6	23,34	0,3807	3,003	8
FN48h10	23,88	0,3722	3,358	9

<sup>(a)</sup> Cálculo feito através da divisão do tamanho do cristal pelo espaçamento entre lâminas.

Ao comparar o valor do espaçamento interlamelar (**d**) entre as amostra de OG com as amostras de OGR, percebe-se que houve diminuição neste valor, devido a remoção parcial dos grupos funcionais. A dimensão aproximada do cristal (**C**) é menor comparada com o FN de partida.

Ao comparar as amostras de OG (Tabela 5.1) com as amostras de OGR (Tabela 5.5) observa-se que o número de lâminas no empilhamento diminuiu significativamente. Ao confrontar com o grafite de partida, o número de lâminas no empilhamento diminuiu em torno de 90%.

No estudo anterior feito pelo nosso grupo de pesquisa, PAVOSKI analisou o FLAKE, um grafite de partida com tamanho de grão maior que o estudado nesta dissertação, adotando o mesmo protocolo de oxidação seguido de redução térmica e os resultados de **C** variaram de 17 (FLAKE de partida) para 5 (OGR). Os valores de lâminas estimados por cristal após as etapas de oxidação seguida de redução variaram de 39 para 11 (PAVOSKI, 2015).

Os resultados encontrados para o grafite FINE demonstram que os valores de **C** diminuíram de 30 (FINE partida) para um valor médio de 3 (OGR). O número de lâminas por empilhamento para o grafite FINE também diminuíram, variando de 90 para em média 8. Estes resultados demonstram que o grafite de partida tem importante influência no OGR obtido e quando utilizado o FINE, há maior eficiência na redução do tamanho estimado do cristal e do número de lâminas por empilhamento.

A Figura 5.14 mostra os espectros referentes às análises de RAMAN dos OGR variando o tempo de oxidação e nas temperaturas de redução de 600°C e 1000°C.

Os espectros de Raman para as amostras de OGR (FN12h6, FN12h10, FN24h6, FN24h10, FN48h6 e FN48h10) mostram tentativa de organização da rede de carbonos  $sp^2$  em todas as amostras devido ao aparecimento de uma banda na zona **2D**.

O aparecimento desta banda é um importante aspecto para comprovar a eficácia do processo de redução. O alargamento desta é característico para amostras de grafeno, demonstrando que o número de lâminas por empilhamento foi reduzido em relação ao grafite de partida, assim, atingindo parte dos objetivos propostos pela pesquisa.

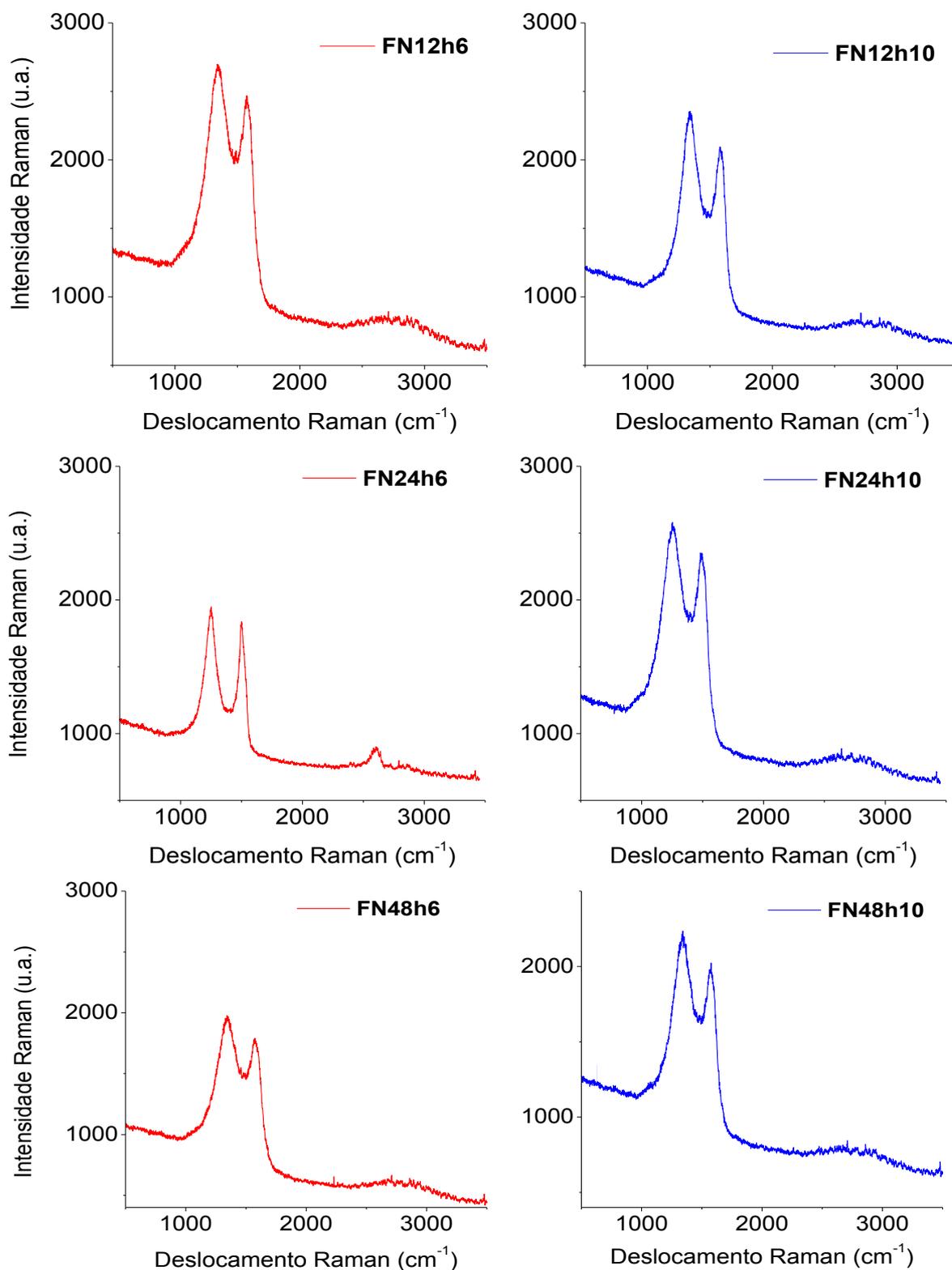


Figura 5.14. Espectros referentes às análises de RAMAN dos OGR variando o tempo de oxidação e nas temperaturas de redução de 600°C e 1000°C.

Para quantificar a qualidade na estrutura  $sp^2$  calcula-se a razão entre a intensidade do pico **D** e a intensidade do pico **G** ( $I_D/I_G$ ). Por meio desse resultado foi possível identificar que as amostras de OGR possuem aproximadamente o mesmo grau de desordem estrutural (Tabela 5.6.), pois as razões  $I_D/I_G$  não apresentam diferenças significativas entre si.

Tabela 5.6. Resultados referentes à  $I_D/I_G$  dos óxidos reduzidos retirados dos espectros Raman.

<b>Amostra</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
FINE	0,74
FN12h6	1,08
FN12h10	1,13
FN24h6	1,06
FN24h10	0,98
FN48h6	1,09
FN48h10	1,11

Os valores de  $I_D/I_G$  dos óxidos reduzidos estão superiores aos do grafite FINE (0,74), indicando que a rede cristalina não foi totalmente restaurada. Estes resultados estão de acordo com a literatura (SHIN, 2013).

As curvas de TGA das amostras na temperatura de redução de 600°C (a) e de 1000°C (b) estão apresentadas na Figura 5.15.

A partir da faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação pode-se fazer uma relação qualitativa do rompimento das ligações das lâminas do grafite com os grupos hidróxidos e epóxi e assim averiguar a eficiência do processo de redução térmica.

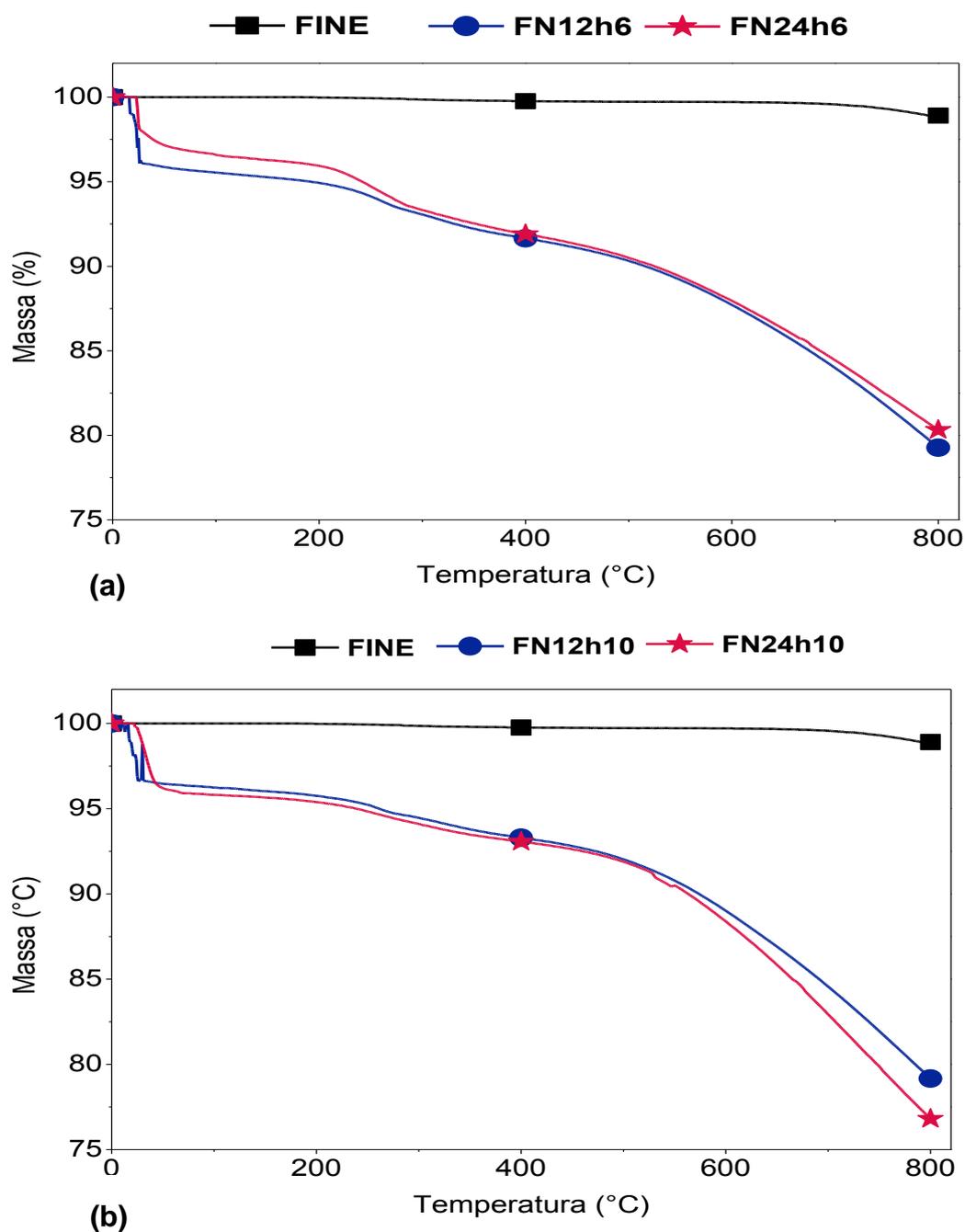


Figura 5.15. TGA dos OGR variando o tempo de oxidação. (a) na temperatura de redução de 600°C e (b) na temperatura de redução 1000°C.

Apesar das amostras estarem secas, ainda pode existir resíduos de umidade, em diferentes graus, no interior ou na superfície dos grafites, responsáveis pelo primeiro decaimento.

A partir da Tabela 5.7 observa-se que as temperaturas iniciais de degradação para os OGR foram sensíveis à temperatura de redução (600 e 1000°C).

Tabela 5.7. Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{\text{onset}}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{\text{máx}}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras de grafite FINE de partida e os óxidos de grafeno reduzidos.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{\text{onset}}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{\text{máx}}</math> (°C)</b>	<b>(% mássica)</b>
FINE	271	662	99
FN12h6	173	505	80
FN12h10	248	573	80
FN24h6	217	572	81
FN24h10	230	589	80

Os óxidos de grafeno reduzidos a 600°C apresentaram menor faixa de temperatura inicial de perda de massa e a amostra FN24h10 apresentou maior  $T_{\text{máx}}$ , sugerindo que a remoção dos grupos funcionais inseridos na etapa de oxidação foi eficiente.

Os resultados da Análise Elementar (CHN) estão descritos na Tabela 5.8. Após a redução térmica do OG em elevadas temperaturas ainda é observado uma razoável quantidade de oxigênio.

Tabela 5.8. Valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos através da técnica de CHN para a amostra FINE de partida e para os OGR.

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>C/O</b>
FINE partida	98,3	**	1,7	57,8
FN12h6	74,7	0,9	24,4	3,06
FN12h10	83,4	0,1	16,5	5,05
FN24h6	76,0	0,8	23,2	3,3
FN24h10	89,7	**	10,3	8,7

\*\* Valor (%H) <0,003

Após o processo de redução ainda há percentuais de oxigênio nas amostras tratadas tanto em 600°C quanto em 1000°C, este resultado é aceitável, já que, conforme mencionado anteriormente, a presença de grupos funcionais remanescentes do processo de oxidação podem auxiliar a dispersão da carga na matriz polimérica na preparação de compósitos (HU, 2011; ZHANG, 2016).

Considerando as amostras FN12h e FN24h reduzidas nas temperaturas de 600 e 1000°C, o menor percentual de oxigênio foi encontrado para o FN24h10. PAVOSKI estudou o mesmo protocolo de oxidação (Staudenmaier) e as condições para a obtenção do OGR foram praticamente as mesmas, ele relata, que para o grafite FLAKE de partida, com tempo de oxidação de 24 h e temperatura de redução em 1000°C, o percentual de oxigênio remanescente foi de 13%, valor próximo ao FN24h10AP encontrado nesta dissertação, que foi de 10,3% (PAVOSKI, 2015).

Nas amostras de óxido de grafeno reduzidas (OGR), houve melhora na condutividade em comparação aos OG. A Tabela 5.9 apresenta os resultados de condutividade elétrica para os óxidos de grafeno reduzidos. Observa-se que o processo de redução foi eficiente na restauração da rede  $sp^2$ , responsável pela condutividade elétrica. Melhores valores de condutividade foram obtidos para a amostra oxidada durante 24 h e reduzida na temperatura de 1000°C.

Tabela 5.9. Condutividade elétrica realizada pelo método de 4 pontas para as amostras de OGR.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
FN12h6	19,2
FN12h10	19,7
FN24h6	46,5
FN24h10	55,4
FN48h6	15,3
FN48h10	25,1

### 5.3. Considerações parciais

O óxido de grafeno foi preparado a partir do grafite FINE pelo emprego do método químico, em presença de oxidantes fortes e a obtenção de óxido de grafeno foi confirmada pelo surgimento de um novo pico em aproximadamente  $2\theta = 11^\circ$  em todas as amostras oxidadas. Ainda analisando os difratogramas, pode-se afirmar o processo de oxidação resultou na diminuição do tamanho do cristal em todos os tempos de oxidação avaliados. O tempo de 24 horas de oxidação resultou no menor tamanho de cristal e houve considerável aumento no espaçamento interlamelar.

As amostras oxidadas tiveram a condutividade diminuída, sendo que o tempo de oxidação de 24 horas apresentou melhor condutividade (1,1 S/cm) entre os tempos avaliados. A análise AFM demonstrou que os empilhamentos de OG estão em escala nanométrica. Com base nos resultados parciais, o óxido de grafeno escolhido para aplicação na matriz de quitosana foi o FN24h.

Nas amostras de óxido de grafeno reduzidas (OGR), houve melhora na condutividade em comparação aos OG e a presença de pequenos empilhamentos de lâminas de grafeno, de acordo com o DRX. Mesmo nas amostras de óxido de grafeno reduzidas, ainda há percentual de oxigênio remanescente após o tratamento térmico, o que irá facilitar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica de quitosana.

Dentre as amostras de OGR estudadas, a escolhida para dispersão na matriz de quitosana, com objetivo de sintetizar nanocompósitos biodegradáveis, foi a FN24h10, pois esta apresenta maior valor de condutividade elétrica (55,4 S/cm), pequenos empilhamentos (7-8 lâminas) e fração  $I_D/I_G$  menor que 1.

## 6. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/QUITOSANA

Para obtenção dos nanocompósitos foram utilizadas variações do percentual (0,5%, 3% e 5%) das amostras de óxido de grafeno (FN24h) e óxido de grafeno reduzido (FN24h10).

Visualmente, o filme de quitosana pura e os nanocompósitos resultantes do processo, após secagem, apresentaram superfície homogênea e a ausência de imperfeições resultante da formação de bolhas durante o processo de evaporação do solvente.

As imagens de MEV-FEG do filme de quitosana (QT pura) estão na Figura 5.16 e mostram morfologia homogênea tanto na superfície do filme quanto no corte transversal (feito pela quebra da amostra após a mesma ser imersa em nitrogênio líquido).

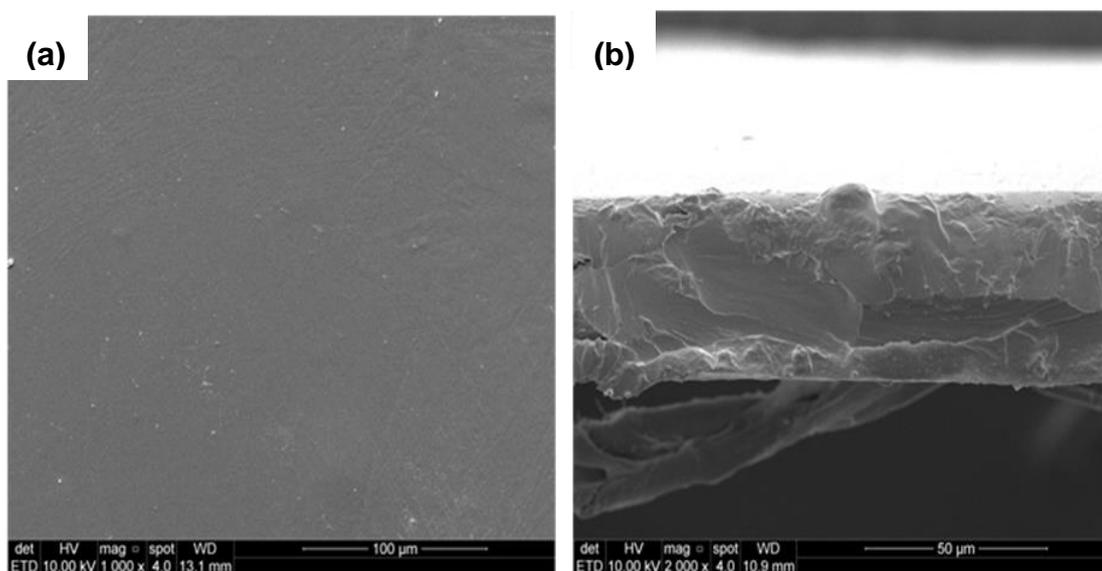


Figura 5.16. Imagens MEV-FEG do filme de quitosana pura: (a) superfície e (b) corte transversal.

As imagens MEV-FEG dos filmes com adição do OG podem ser observadas na Figura 5.17. Após a adição dos OG, não foi observada diferença da imagem do corte transversal para o menor teor de OG (QT/OG 0,5).

Porém, nas maiores concentrações de OG (QT/OG 3 e QT/OG 5) observa-se uma morfologia esfoliada, indicando que o polímero está intercalado entre os empilhamentos de lâminas de grafeno. Isto pode ser observado tanto na imagem relativa à superfície do filme quanto na imagem referente ao corte transversal. Este comportamento também foi observado por KHAN e POKHREL (KHAN, 2016; POKHREL, 2015).

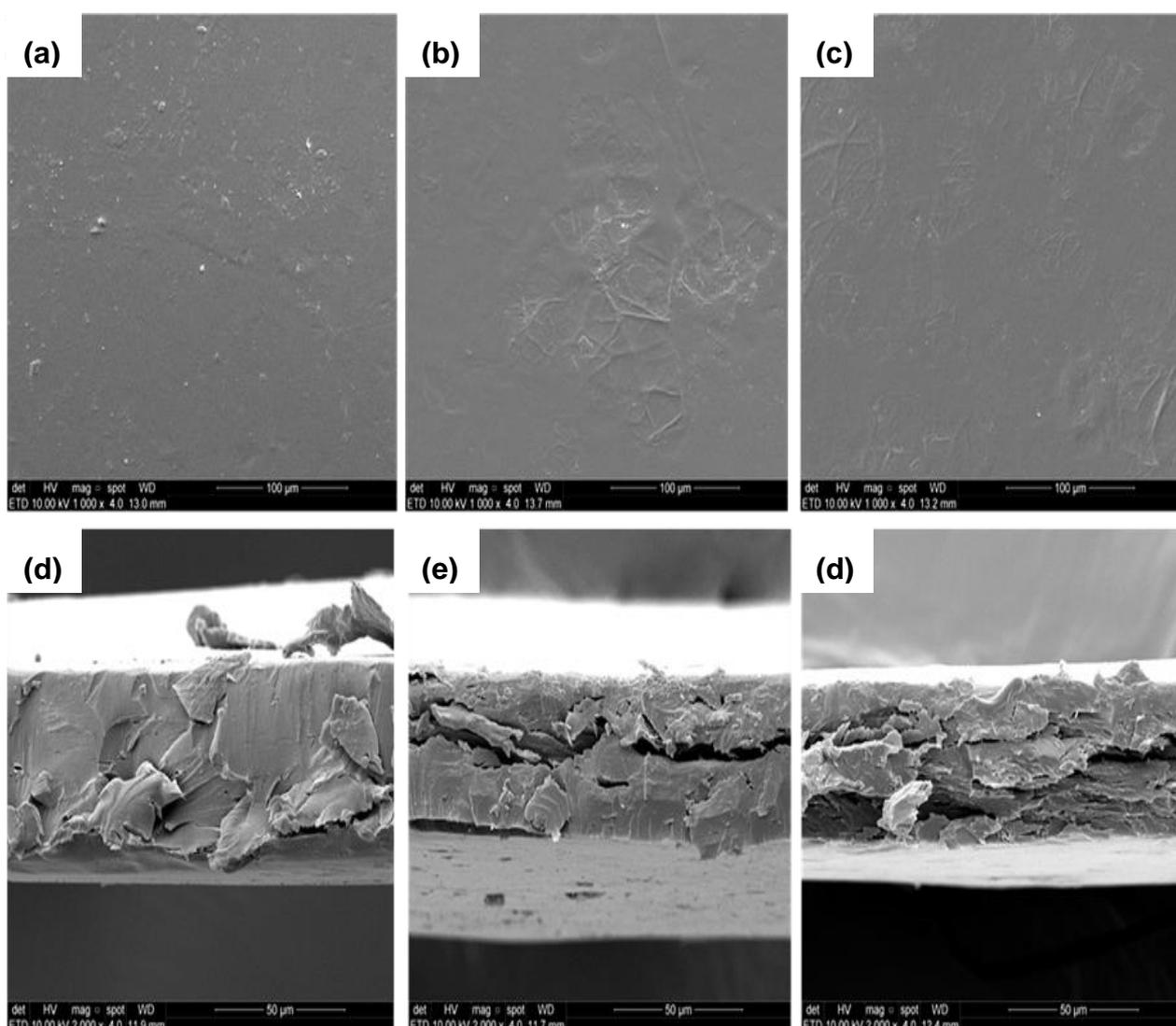


Figura 5.17. Imagens MEV-FEG dos filmes nanocompósitos com OG, superfície: (a) QT/OG 0,5 (b) QT/OG 3 e (c) QT/OG 5. Corte transversal: (d) QT/OG 0,5 (e) QT/OG 3 e (f) QT/OG 5.

As imagens MEV-FEG dos filmes com adição do OGR podem ser observadas na Figura 5.18. No corte transversal desses filmes, há afastamento em todas as amostras e os empilhamentos de lâminas de grafeno recobertas pelo polímero podem ser visualizados. É plausível que a dispersão do OGR foi dificultada devido à diminuição de grupos funcionais que podem permitir a interação com a matriz (YENIER, 2016).

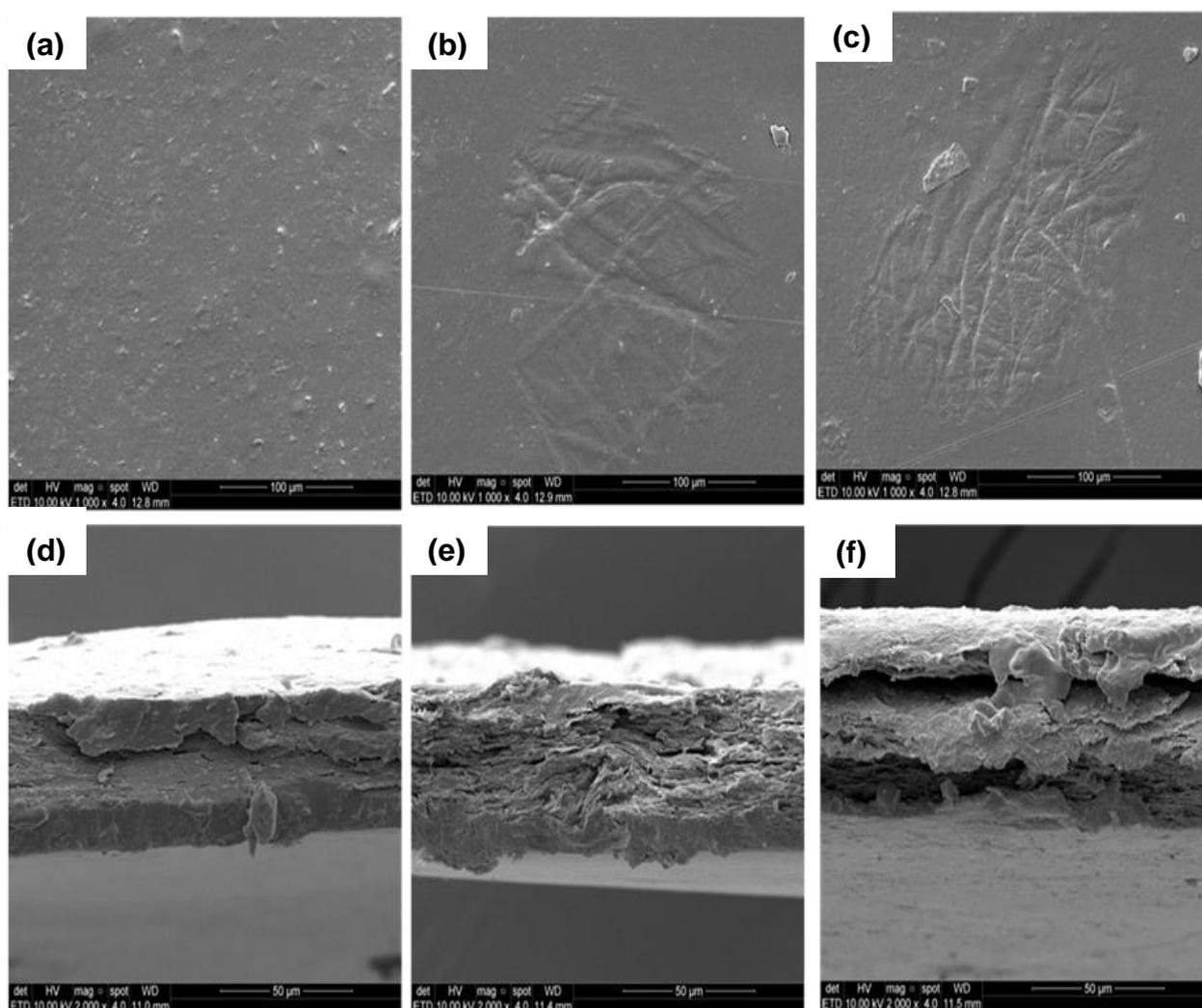


Figura 5.18. Imagens MEV-FEG dos filmes nanocompósitos com OGR, superfície: (a) QT/OGR 0,5 (b) QT/OGR 3 e (c) QT/OGR 5. Corte transversal: (d) QT/OGR 0,5 (e) QT/OGR 3 e (f) QT/OGR 5.

Ao analisar a superfície de todos os filmes com adição tanto de OG quanto de OGR, há indícios que as lâminas de grafeno estão recobertas com a matriz de quitosana, demonstrando boa dispersão. Este resultado está de acordo a literatura (ZUO, 2013).

Os resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos obtidos são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20.

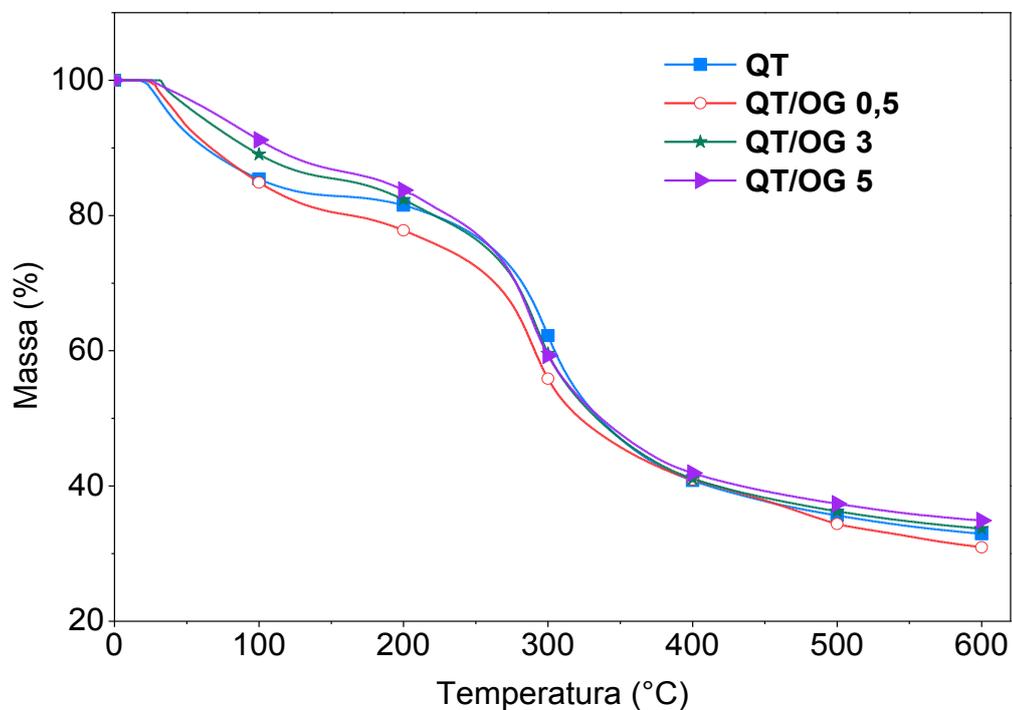


Figura 5.19. TGA dos filmes de QT pura e QT com adição de OG.

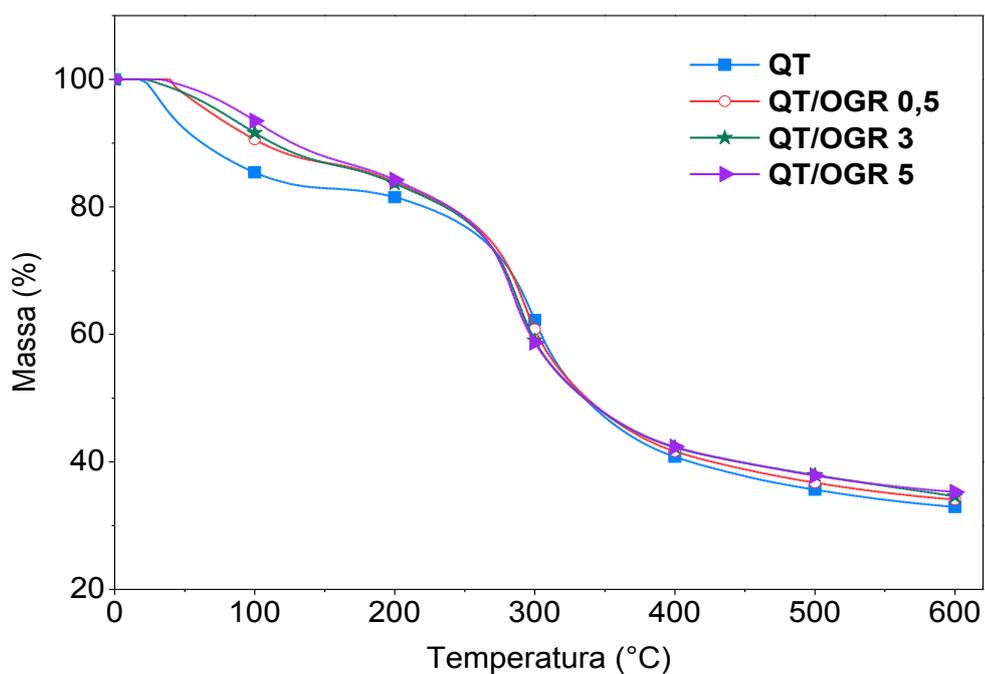


Figura 5.20. TGA dos filmes de QT pura e QT com adição de OGR.

Na Tabela 5.10 estão exibidos os valores da faixa de temperatura no início de perda de massa, a faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação e o percentual de resíduo das amostras dos filmes de QT pura e com adição de OG e OGR.

Tabela 5.10. Faixa de temperatura no início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e o percentual de resíduo (% mássica) das amostras do filme de QT pura e de todos os filmes nanocompósitos obtidos com adição de OG e OGR.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{m\acute{a}x}</math> (°C)</b>	<b>(% mássica)</b>
<b>QT</b>	183	298	33
<b>QT/OG 0,5</b>	186	290	31
<b>QT/OG 3</b>	185	291	34
<b>QT/OG 5</b>	201	288	35
<b>QT/OGR 0,5</b>	180	292	34
<b>QT/OGR 3</b>	187	288	34
<b>QT/OGR 5</b>	197	284	35

O filme de quitosana apresenta uma etapa relativa ao processo de desidratação seguido da etapa relativa à decomposição da amostra. (QU, 2000; WANG, 2005).

Comparando os resultados de TGA da Tabela 5.10 para o filme QT pura com os resultados de TGA para os filmes nanocompósitos, observa-se que a presença de OG e OGR não prejudicou a temperatura de decomposição da matriz, este comportamento está de acordo com estudos feitos por YENIER e POKHREL (POKHREL, 2015; YENIER, 2016).

Uma das características da quitosana é sua biodegradabilidade. Para avaliar o efeito da adição de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na matriz do polímero, ensaios para estudar a perda de massa dos filmes produzidos em um meio com pH fisiológico (7,4) e em 37°C foram realizados por até 70 dias.

O percentual de perda de massa foi avaliado em função do tempo. Os resultados obtidos para o filme de QT e os nanocompósitos QT/OG estão representados na Figura 5.21.

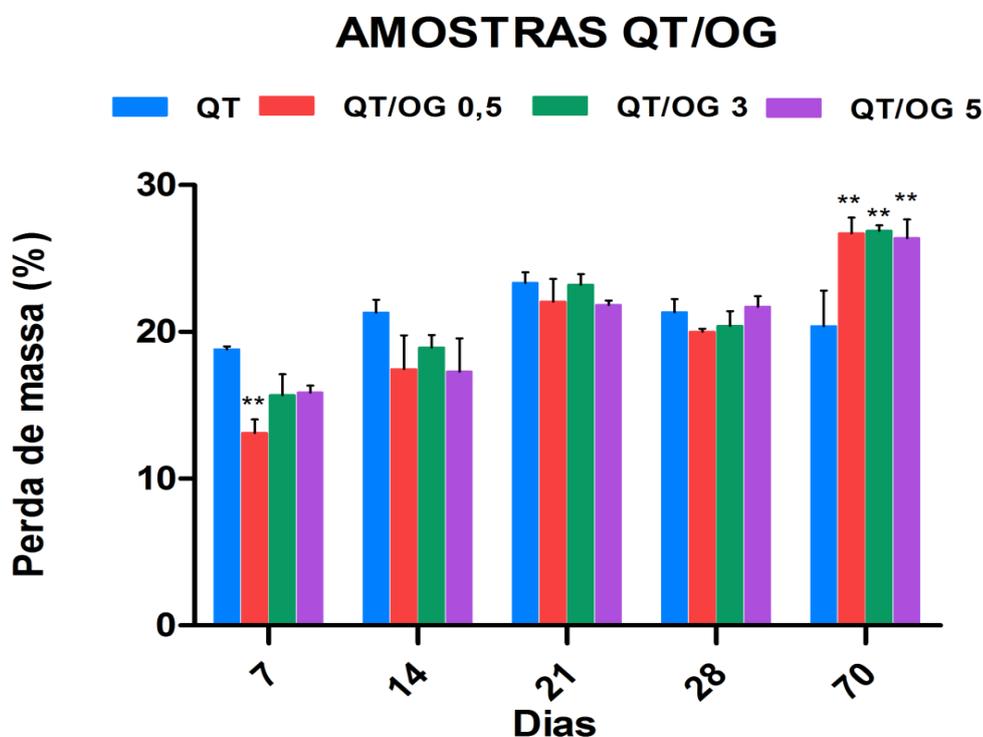


Figura 5.21. Gráfico do comportamento comparativo de perda de massa (%) entre os filmes de QT e dos filmes de QT com adição de OG (média, n=4). Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \*\*p<0,01.

A amostra QT/OG 0,5 foi à única que apresentou menor percentual de perda de massa quando comparada com a amostra de QT no intervalo de 7 dias.

Os filmes nanocompósitos com adição de óxido de grafeno não apresentaram diferenças no comportamento da perda de massas em relação à amostra controle de quitosana pura nos intervalos de 14, 21 e 28 dias avaliados. Este é um resultado positivo, visto que estudos anteriores do grupo relatam que a adição da carga de nanofibras de polipirrol na matriz de quitosana, favoreceu a perda de massa em função do tempo (PILAR, 2014).

Entretanto, todos os filmes de nanocompósitos com adição de óxido de grafeno avaliados no intervalo de 70 dias apresentaram perda de massa mais

acentuada (27%) quando comparados com o percentual de perda de massa da amostra pura de quitosana (20%).

Apesar da perda de massa mais elevada para os compósitos de QT/OG em 70 dias, o valor perdido de massa é inferior quando comparado aos compósitos do estudo de Pilar (PILAR, 2014), logo os filmes de QT com a carga OG mantém suas características de massa por mais tempo e demonstraram que o OG não acelera de forma acentuada a perda de massa dos filmes.

Ao comparar somente entre as amostras em que se adicionou OG na matriz de quitosana nas proporções de 0,5, 3 e 5% m/m, não foi observada variação significativa do percentual de perda de massa nos intervalos estudados.

Os resultados obtidos do percentual de perda de massa em função do tempo para o filme de QT e os nanocompósitos QT/OGR estão representados na Figura 5.22.

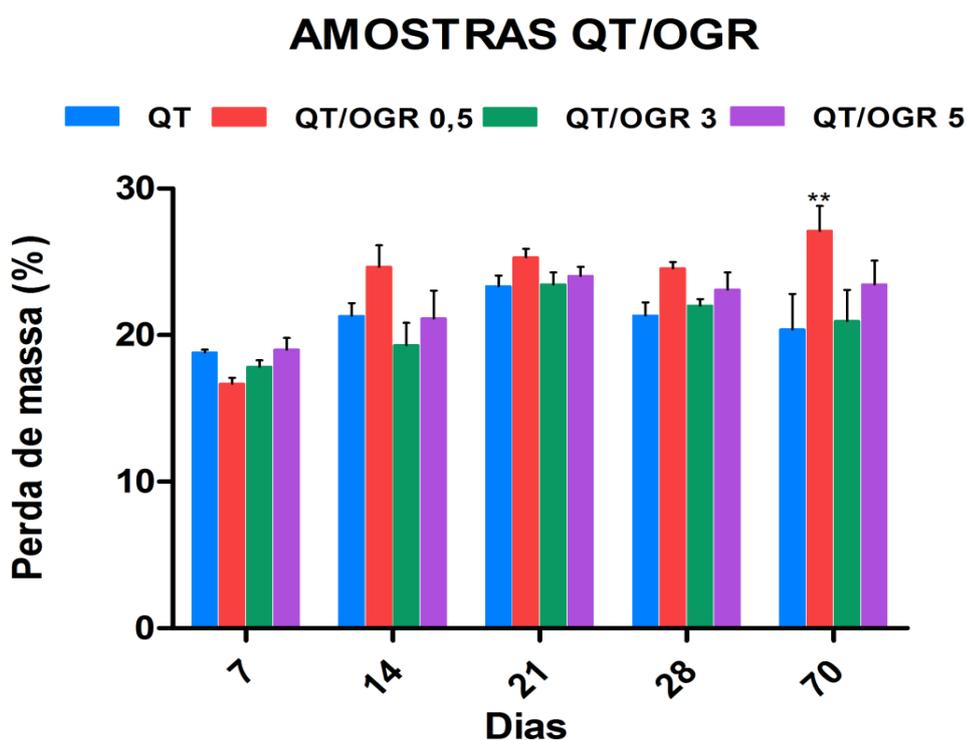


Figura 5.22. Gráfico do comportamento comparativo de perda de massa (%) entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OGR, (média, n=4). Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \*\*p<0,01.

Os filmes nanocompósitos com adição de OGR estudados nos intervalos de 7, 14, 21 e 28 dias não apresentaram diferenças significativas percentual da perda de massa em relação à amostra controle de quitosana pura.

A análise estatística indicou diferença significativa no tempo de 70 dias na perda de massa apenas para o filme de quitosana com adição de 0,5 % de OGR, o que indica que o aumento do percentual de óxido de grafeno reduzido na matriz de QT não acelera o tempo de degradação dos filmes de QT em solução de PBS.

As alterações no pH da solução de PBS (pH inicial= 7,38) foram monitoradas em função do tempo de degradação. O uso da solução tamponada permite a simulação de degradação mais próxima do *in vivo*, os valores das medições do pH por tempo de incubação estão representados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Comportamento do pH da solução de PBS em função do tempo de incubação para todos os filmes estudados (média, n=4). Não significativo estatisticamente em comparação com o grupo BRANCO:  $p > 0,05$ .

pH					
Amostra	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	70 dias
BRANCO <sup>(a)</sup>	7,22	7,19	7,23	7,18	7,35
QT	7,13	7,20	7,17	7,17	7,32
QT/OG 0,5	7,06	7,19	7,25	7,19	7,31
QT/OG 3	7,13	7,18	7,19	7,32	7,26
QT/OG 5	7,19	7,19	7,22	7,29	7,35
QT/OGR 0,5	7,16	7,24	7,22	7,37	7,27
QT/OGR 3	7,19	7,18	7,19	7,29	7,25
QT/OGR 5	7,08	7,15	7,10	7,20	7,25

<sup>(a)</sup>Somente a solução tampão PBS exposta às mesmas condições de incubação.

Neste trabalho, não ocorreram mudanças significativas nos valores de pH das soluções de PBS após os períodos de incubação, logo, pode-se afirmar que a etapa

de lavagem da superfície dos filmes após a secagem, (descrita no item 4.4. desta dissertação) foi efetiva e que o processo de perda de massa em função do tempo não alterou o pH do meio (PBS) até 70 dias de incubação das amostras.

O fato do pH das soluções que foram expostas aos filmes se manterem por longo tempo como a solução controle indica que os resíduos das perdas de massas ocorridas até os 70 dias de incubação não foram o suficiente para alterarem de forma significativa a estabilidade e o pH da solução PBS.

A Figura 5.23 apresenta o gráfico com o comportamento das primeiras horas da interação dos filmes com o meio aquoso obtidos a partir do estudo do grau de intumescimento (%GI) em solução de PBS dos filmes de QT pura e QT/OG.

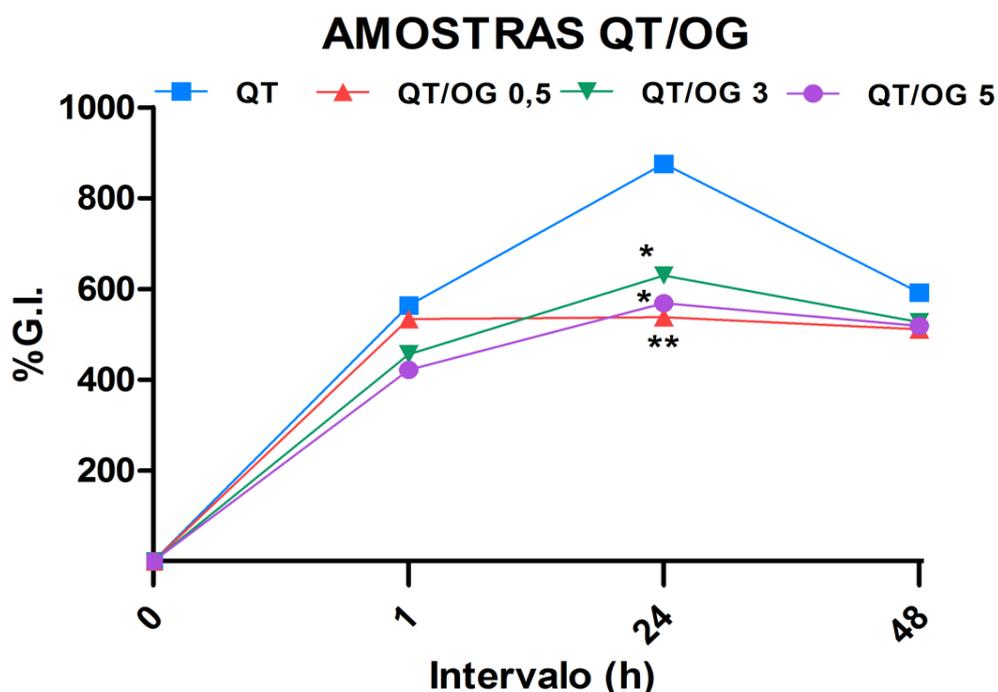


Figura 5.23. Gráfico do comparativo do %GI entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OG. Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \* $p < 0,05$  e \*\* $p < 0,01$ .

O processo de intumescimento dos filmes de QT inicia-se assim que as moléculas do solvente entram em contato com a matriz polimérica, interagindo facilmente com os grupos hidrofílicos (hidratação primária dos grupos hidroxila e amino). Como consequência dessa hidratação ocorre o intumescimento da rede polimérica que expõe seus grupos hidrofóbicos, que irão reorganizar as moléculas. A

redução no %GI pode ser atribuída à diminuição no teor de grupos amino e hidroxilo livres da quitosana após a adição de OG (HOFFMAN, 2002; LI, 2013).

O comportamento do %GI das amostras contendo OG comparados ao filme de QT pura não apresentaram diferença significativa na primeira hora e em 48 horas de avaliação. Porém, em 24 horas para todos os compósitos com OG observa-se uma menor absorção de água em relação à matriz pura de QT.

De acordo com ASSIS, a hidrofiliçidade da quitosana é função de seus grupos desacetilados que naturalmente associados aos grupos hidroxilas e amino caracterizam a forte afinidade por moléculas polares. Esses grupos têm grande influência sobre a quantidade de moléculas de água retida. Quando a avaliação do grau de intumescimento é feita em solução tampão, a tendência de aumento no ganho de massa é observada (ASSIS, 2003).

O filme de QT pura apresenta o maior %GI em 24 horas de incubação (850%). Os nanocompósitos apresentam menores %GI para o mesmo tempo. Os filmes contendo OG apresentaram %GI de 538%, 630%, 570% quando adicionado 0,5, 3 e 5% da carga OG, respectivamente.

Este comportamento é devido à presença de OG na matriz de quitosana que preenche os espaços intermoleculares que seriam ocupados por moléculas de água e competindo com a absorção delas, pois o OG reduz a disponibilidade dos grupos hidrofílicos livres da quitosana (LI, 2013).

Após 48 horas de estudo, observa-se que o %GI é semelhante para todos os filmes e isto pode ser indício de que o processo de absorção das moléculas de água atingiu o equilíbrio. Com esse resultado, pode-se prever o quanto a membrana irá inchar ao contato com os fluidos biológicos, prevenindo uma deformação demasiada do filme durante sua ação terapêutica e assim evitando uma possível compressão e/ou alteração dos tecidos ao redor do local de aplicação, por exemplo.

A análise estatística demonstrou que, apesar da variação do percentual de carga adicionada de OGR, não se registraram diferenças significativas no %GI entre as composições que contenham OGR, em que é possível verificar tendência de uma menor absorção de água para os compósitos.

A Figura 5.24 apresenta o gráfico com o comportamento das primeiras horas da interação dos filmes com o meio aquoso obtidos a partir do estudo do grau de intumescimento (%GI) em solução de PBS dos filmes de QT pura e QT/OGR.

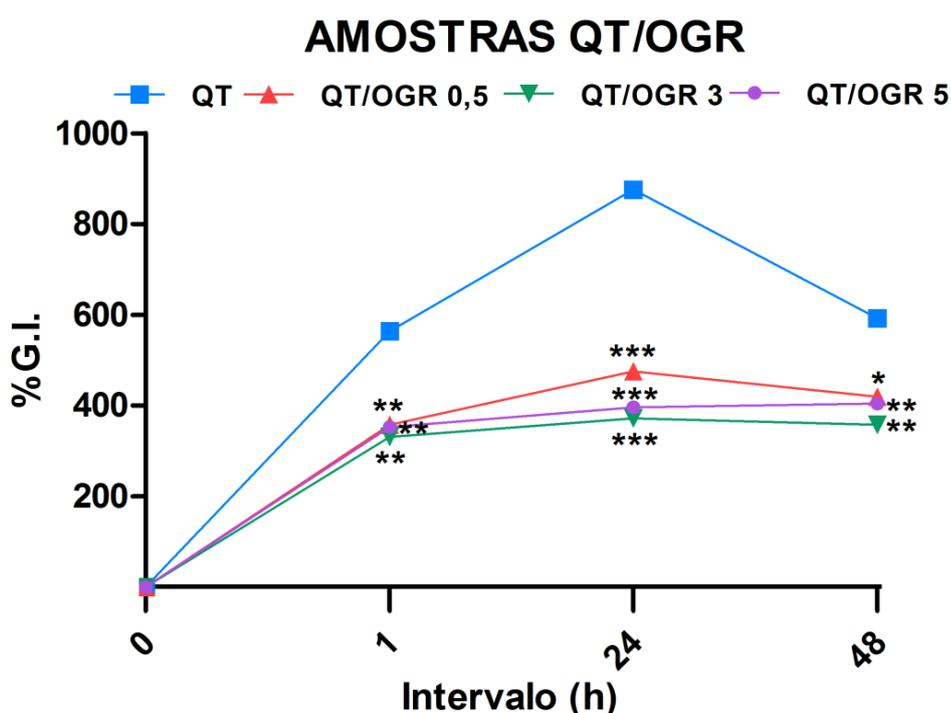


Figura 5.24. Gráfico do comparativo do %GI entre os filmes de QT e dos filmes com adição de OGR. Estatisticamente significativo em comparação com o grupo QT: \* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$ ; \*\*\* $p < 0,001$ .

O comportamento do %GI das amostras contendo OGR comparados ao filme de QT pura apresentaram diferença significativa nos três tempos de avaliação (1, 24 e 48 horas).

Para as primeiras 24 horas, os filmes contendo OGR, apresentaram %GI de 415%, significativamente inferior ao comparar com o filme QT pura. Ao longo do intervalo estudado, as amostras que continham OGR mantiveram-se com %GI constante.

A análise estatística demonstrou que, apesar da variação do percentual de carga adicionada de OGR na matriz de QT, não foram observadas diferenças significativas no %GI entre as composições com OGR.

A adição de OGR na matriz de QT demonstra ser a mais adequada para uso na preparação de filmes compósitos com o propósito de ação terapêutica prolongada, pois nas primeiras horas de exposição em solução de PBS estes sofrem os menores efeitos da ação de hidrólise, colaborando para que o filme mantenha por mais tempo suas características iniciais.

A partir da Tabela 5.12 pode ser observado que a adição do OG e do OGR não modificou a condutividade elétrica da matriz de quitosana.

Tabela 5.12. Condutividade elétrica do filme QT pura e dos nanocompósitos QT/OG e QT/OGR.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
QT pura	$9,3 \times 10^{-9}$
QT/OG 0,5	$1,8 \times 10^{-8}$
QT/OG 3	$1,3 \times 10^{-8}$
QT/OG 5	$2,1 \times 10^{-9}$
QT/OGR 0,5	$9,3 \times 10^{-9}$
QT/OGR 3	$4,4 \times 10^{-8}$
QT/OGR 5	$8,7 \times 10^{-8}$

Esse resultado pode ser justificado considerando que diferentes quantidades de carga adicionada talvez sejam necessárias para que o limiar de percolação seja atingido. Quando carga condutiva é adicionada em matrizes poliméricas, é previsto que exista uma concentração crítica da carga para que o caminho dos elétrons seja formado, neste caso, o material sofre uma transição súbita de isolante para condutor (POTTS, 2011; BOKOBZA, 2009).

## 7. CONCLUSÕES

A obtenção de óxido de grafeno (OG) a partir do grafite foi confirmada pelo surgimento de um novo pico em aproximadamente  $2\theta = 11^\circ$  em todas as amostras oxidadas e o processo de oxidação resultou na diminuição do tamanho do cristal em todos os tempos estudados. No tempo de 24 horas de oxidação há menor tamanho de cristal e houve considerável aumento no espaçamento interlamelar e melhor condutividade (1,1 S/cm).

As amostras de óxido de grafeno reduzidas (OGR) apresentaram melhores valores de condutividade elétrica em comparação aos OG e a presença de pequenos empilhamentos de lâminas de grafeno (aproximadamente 7 lâminas). Mesmo nas amostras de óxido de grafeno reduzidas, ainda há percentual de oxigênio remanescente após o tratamento térmico, o que facilita a dispersão na matriz polimérica de quitosana.

Dentre as amostras de OGR, a FN24h10 apresentou melhores resultados, pois exibe melhor condutividade (55,4 S/cm), pequenos empilhamentos (7-8 lâminas) e fração  $I_D/I_G$  menor que 1.

Foi avaliado a influência da adição de diferentes quantidades de FN24h e FN24h10 na matriz polimérica de quitosana, acompanhando modificações no processo de perda de massa e as propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos resultantes.

Os nanocompósitos com adição tanto de óxido de grafeno quanto de óxido de grafeno reduzido indicaram que as lâminas de grafeno estão recobertas com a matriz de quitosana, demonstrando boa dispersão.

A presença do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido não prejudicou as propriedades térmicas da matriz de quitosana. Quando se compra os resultados de TGA, há um aumento na faixa de temperatura em se inicia a perda de massa nos nanocompósitos estudados. Ao comparar o resultado de TGA para o filme QT pura com os resultados de TGA para os filmes nanocompósitos, houve melhora na taxa de temperatura inicial de degradação.

A quantidade adicionada de óxido de grafeno na matriz de quitosana não influenciou no aumento de perda massa no estudo de degradação. Este é um resultado positivo, visto que estudos anteriores do grupo relataram que a adição de cargas na matriz de quitosana, aumenta a perda de massa com o tempo.

Os filmes compósitos com adição de óxido de grafeno reduzido estudados nos intervalos de 7, 14, 21 e 28 dias não exibiram variação do percentual de massa significativa em relação à amostra de quitosana pura.

No maior intervalo de tempo estudado houve perda de massa significativa apenas para amostra de filme de quitosana com adição de 0,5 % de OGR, o que indica que o aumento do percentual de óxido de grafeno reduzido não acelera o tempo de degradação em solução de PBS.

## **8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Investigar agentes oxidantes para o Grafine menos agressivos ao meio ambiente, capazes de auxiliar na esfoliação das lâminas de grafeno, como, por exemplo, extratos vegetais.

Estudar tempos de oxidação intermediários próximos ao melhor tempo de oxidação avaliado nesta dissertação (24 horas).

Avaliar a condutividade elétrica dos OG e OGR em baixas temperaturas, a fim de avaliar o mecanismo de condução elétrica.

Preparar nanocompósitos poliméricos baseados na quitosana com diferentes percentuais de concentração de OG e OGR a fim de estabelecer o limite de percolação.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; IKRAM, S. Chitosan & Its Derivatives: a Review in Recent Innovations. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 6, n. 1, p. 14–30, 2015.

ALADEKOMO, J. B.; BRAGG, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. **Carbon**, v. 28, n. 6, p. 897–906, 1990.

ALIVISATOS, A. P. et al. ACS Nano and Nano Letters, Partners in Leading Nanoscience and Nanotechnology. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 4845, 2015.

ASSIS, O. B. G.; VALMIR L. DA, S. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 223–228, 2003.

ASTM. F1635: In vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants. **ASTM Standards**, v. 1, p. 1–7, 2011.

BADHULIKA, S. et al. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, n. 38, p. 38, 2015.

BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.

BOKOBZA, L. Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 51, n. 1, p. 52-59,

2009.

BOTAS, C. et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.

BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013.

BUSTOS-RAMÍREZ, K. et al. Covalently bonded chitosan on graphene oxide via redox reaction. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 911–926, 2013.

BYUN, J. Emerging frontiers of graphene in biomedicine. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 25, n. 2, p. 145–151, 2015.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. 5. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000. v. 3

CASTRILLÓN, R. V. S. et al. Interaction of Graphene Oxide with Bacterial Cell Membranes: Insights from Force Spectroscopy. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 4, p. 112–117, 2015.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13453–13459, 2012.

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 3, p. 307–314, 2014.

DEPAN, D.; SHAH, J. S.; MISRA, R. D. K. Degradation mechanism and increased

stability of chitosan-based hybrid scaffolds cross-linked with nanostructured carbon : Process e structure e functional property relationship. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2331–2339, 2013.

DING, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11–15, 2012.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

DUARTE, M. A. Grafita Natural. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 2014.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

FANG, Y. et al. Simple one-pot preparation of chitosan-reduced graphene oxide-Au nanoparticles hybrids for glucose sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 221, p. 265–272, 2015.

FATHY, M. et al. Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5664–5675, 2016.

FIM, F. et al. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 373–380, 2014.

FIM, F. et al. Thermal, electrical, and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2630–2637, 2013.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. **Graphene Oxide: Reduction Recipes**,

**Spectroscopy, and Applications**, v. 39, n. 1, p. 61–95, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 6, p. 1162–1169, 2004.

GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2D materials beyond graphene. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 44–126, 2015.

HAN, D. et al. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 653–658, 2011.

HERRERA-ALONSO, M. et al. Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. **Langmuir**, v. 23, n. 21, p. 10644–10649, 2007.

HERRERA-RAMÍREZ, L. C. et al. How do graphite nanoplates affect the fracture toughness of polypropylene composites? **Composites Science and Technology**, v. 111, p. 9–16, 2015.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 1, p. 3–12, 2002.

HU, H. et al. Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2637–2642, 2011.

JIANG, Y. et al. Magnetic chitosan-graphene oxide composite for anti-microbial and dye removal applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 702–710, 2016.

JIN, M. et al. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 27, p. 275402, 2010.

JUSTIN, R. et al. Biodegradable and conductive chitosan-graphene quantum dot nanocomposite microneedles for delivery of both small and large molecular weight therapeutics. **RSC Advances**, v. 5, n. 64, p. 51934–51946, 2015.

JUSTIN, R.; CHEN, B. Characterisation and drug release performance of biodegradable chitosan-graphene oxide nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 70–80, 2014.

KHAN, Y. H. et al. Novel green nano composites films fabricated by indigenously synthesized graphene oxide and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 131–138, 2016.

KRISHNA, R. et al. Improved Reduction of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 423–430, 2015.

LEE, S. et al. Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 483–486, 2010.

LI, H. et al. Synthesis and characterization of carbon fibrils formed by stacking graphite sheets of nanometer thickness. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 328–330, 2009.

LI, J. et al. Graphene oxide-reinforced biodegradable genipin-cross-linked chitosan fluorescent biocomposite film and its cytocompatibility. **International journal of nanomedicine**, v. 8, p. 3415, 2013.

LI, L. et al. Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. **International Journal of Biological**

**Macromolecules**, v. 66, p. 172–178, 2014.

LIU, Y. L. et al. Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures with a long-term stability. **Journal of Membrane Science**, v. 251, n. 1-2, p. 233–238, 2005.

LORYUENYONG, V. et al. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1–5, 2013.

MAZAHERI, M.; AKHAVAN, O.; SIMCHI, A. Flexible bactericidal graphene oxide-chitosan layers for stem cell proliferation. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 456–462, 2014.

MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A.; PUBLICATIONS, B. S. **Graphene layer**. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/G02683.html>>. Acesso em: 5 jan. 2016.

MILANI, M. A.; QUIJADA, R.; BASSO, N. R.; GRAEBIN, A. P. and GALLAND, G. B. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 3598–3605, 2012.

MO, H. et al. Nanostructured Electrical Insulating Epoxy Thermosets with High Thermal Conductivity, High Thermal Stability, High Glass Transition Temperatures and Excellent Dielectric Properties. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 22, n. 2, p. 906–915, 2015.

MURAL, P. K. S. et al. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 41, p. 32078–32087, 2015.

NAIR, R. R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308, 2008.

NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4, p. 94–99, 2014.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Synthesis and characterization of chemically modified graphenes. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5-6, p. 322–328, 2015.

PARVEZ, K. et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014.

PAVOSKI, G. et al. Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity. **Polymer (United Kingdom)**, v. 81, p. 79–86, 2015.

PILAR, F. D. Preparação De Filmes De Quitosana E Plga Com Polipirrol Para Aplicação Na Regeneração Nervosa. p. 100, Dissertação de Mestrado, 2014.

POH, H. L. et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3515, 2012.

POKHREL, S.; YADAV, P. N.; ADHIKARI, R. Applications of Chitin and Chitosan in Industry and Medical Science: A Review Demineralised powder. v. 16, n. 1, p. 99–

104, 2015.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

QU, X.; WIRSÉN, A.; ALBERTSSON, A. Effect of lactic / glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives. **Polymer**, v. 41, n. 1, p. 4841–4847, 2000.

RANA, V. K. et al. Synthesis and drug-delivery behavior of chitosan-functionalized graphene oxide hybrid nanosheets. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 2, p. 131–140, 2011.

SAHOO, S. et al. One Pot Synthesis of Graphene by Exfoliation of Graphite in ODCB. **Graphene**, v. 02, n. 1, p. 42, 2013.

SANTOSH, S.; BHANUREKA, M. Graphene based piezo resistive sensor fabrication and its characterization. **Second International Conference on Recent Advances in Science & Engineering**. 2015.

SAYYAR, S. et al. Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering. **J. Mater. Chem. B**, v. 3, n. 3, p. 481–490, 2015.

SAYYAR, S. et al. Synthesis and Characterization of Covalently Linked Graphene/Chitosan Composites. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 68, n. 1, p. 384–390, 2016.

SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

SHAH, R. et al. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer-Plastics**

**Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458–477, 2016.

SHESHMANI, S.; FASHAPOYEH, M. A. Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets. **Acta Chimica Slovenica**, v. 60, n. 4, p. 813–825, 2013.

SHIH, C. J. et al. Understanding surfactant/graphene interactions using a graphene field effect transistor: Relating molecular structure to hysteresis and carrier mobility. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8579–8586, 2012.

SHIN, Y. R. et al. The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture. **Carbon**, v. 52, p. 493–498, 2013.

SILVA, J. Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno. p. 93, Tese de Doutorado, 2013.

SOUZA, N. S. DE. Síntese e Estudo das Propriedades Físicas de Grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

STRUDWICK, A. J. et al. Chemical Vapor Deposition of High Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres. **ACS nano**, v. 9, n. 1, p. 31–42, 2015.

SUN, H.; YANG, Y.; HUANG, Q. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide. **Integrated Ferroelectrics**, v. 128, n. 1, p. 163–170, 2011.

TERZOPOULOU, Z.; KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N. Recent advances in nanocomposite materials of graphene derivatives with polysaccharides. **Materials**, v.

8, n. 2, p. 652–683, 2015.

VAN DEN BROEK, L. A. M. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237–242, 2015.

WANG, S. F. et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 123–131, 2005.

WANG, X. et al. Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9032, 2010.

WEN, L.; RAO, F.; DONG, L. Graphene Sensors: Interlayered. In **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 1685–1694, 2014.

WONG, C. H. A. et al. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 38, p. 13774–13779, 2014.

YANG, H. et al. Simple Synthesis of Graphene Oxide Using Ultrasonic Cleaner from Expanded Graphite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 46, p. 17878–17883, 19 nov. 2014.

YANG, X. et al. Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 6, p. 1707–1713, 2010.

YANG, Y. et al. Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. **Scientific reports**, v. 3, n. 3, p. 2086, 2013.

YENIER, Z. et al. Manufacturing and mechanical, thermal and electrical characterization of graphene loaded chitosan composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 98, p. 281–287, 2016.

YUAN, B. et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 411–420, 2014.

ZHANG, H. P. et al. The molecular understanding of interfacial interactions of functionalized graphene and chitosan. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 715–721, 2016.

ZHU, P. et al. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 3, p. 498–502, 2011.

ZHU, Y. et al. Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 1227–1233, 2010.

ZUO, P. et al. Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 39, 2013.